



INNOVATIIVISET KAIVOSVESIEN PUHDISTUSRATKAISUT JA EKOTEHOKKAAT PILOTOINNIT (IFORMINE)

Noora Haatanen (toim.)



Kaakkois-Suomen
ammattikorkeakoulu

INNOVATIIVISET KAIVOSVESIEN PUHDISTUSRATKAISUT JA EKOTEHOKKAAT PILOTOINNIT (IFORMINE)

Noora Haatanen (toim.)



ETELÄ-SAVON
MAAKUNTALIITTO

Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020



Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto



LUT
Lappeenranta
University of Technology



SAVONIA
AMMATTIKORKEAKOULU

LAPIN AMK
Lapland University of Applied Sciences



XAMK KEHITTÄÄ 48

KAAKKOIS-SUOMEN AMMATTIKORKEAKOULU
MIKKELI 2018

© Tekijät ja Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu
Kannen kuva: Kittilän kaivos, Agnico Eagle Finland Oy
Taitto- ja paino: Grano Oy
ISBN: 978-952-344-097-5 (nid.)
ISBN: 978-952-344-098-2 (PDF)
ISSN: 2489-2467 (nid.)
ISSN 2489-3102 (verkkajulkaisu)
julkaisut@xamk.fi

TIIVISTELMÄ

iFORMINE –hankkeen tavoitteena oli kehittää uusia ratkaisuja kaivosvesien hallintaan ja ekotehokkuuden lisäämiseen. Hankkeessa kehitettiin ja pilotoitiin uusia vedenpuhdistusprosesseja kaivosteollisuuden soveltaen erityisesti metsäteollisuudessa toimivaksi osoitettuja innovatiivisia tekniikoita. Lisäksi hankkeen tavoitteena oli parantaa kaivosteollisuuden ekotehokkuutta löytämällä myös toiminnassa syntyville rejektivirroille uusia sovelluskohteita.

Kolmen vuoden aikana tutkittiin useita uusia ja innovatiivisia vesienkäsittelymenetelmiä sekä rejektien hyötykäyttöä ja toteutettiin neljä isompaa pilotointia.

Kiinnostavia tuloksia saatiin mm. nopean sekoituksen soveltamisesta haitta-aineiden saostamiseen kaivosten vesivirroista yritysysteissä Wetend Technologies Oy:n sekä kaivosten kanssa. TrumpJet® Flash Mixing injektiosekoitustekniikkaa testattiin mm. metallien ja typenyhdisteiden saostamiseen. Tuloksien mukaan tehokkaammalla sekoitusmenetelmällä saatiin vähennettyä kemikaaliannostelua huomattavasti. Perinteisten saostusmenetelmien lisäksi tutkittiin struviittisaostusta, jonka todettiin myös olevan lupaava sovelluskohteen kyseiselle sekoitusmenetelmälle. Paperi- ja selluteollisuudessa hyödynnettyä In-Line PCC™ kalsiumkarbonaattisaostus menetelmää sovellettiin myös metallipitoisten kaivosvesien käsittelyä hyvin tuloksin. Jatkotutkimuksia kuitenkin tarvitaan vielä mm. kemikaaliannostelun optimoimiseksi sekä rejektien hyötykäytön edistämiseksi.

Hankkeessa tutkittiin laajasti myös uudenlaista sähkösaostusmenetelmän soveltuvuutta kaivosvesien typenyhdisteiden ja fluoridin poistoon. Tulokset olivat lupaavia ja täyttivät kaivosteollisuuden kriteerit, sillä menetelmä soveltuu erityisen hyvin suurien vesimassojen käsittelyyn ja on hyvin yksinkertainen operoida.

Eräs tutkimuksellinen osuus painottui kaivossakkojen hyödyntämiseksi energiantuotannossa polttamalla. Orgaanista polymeeriä sisältävää kaivossakkaa pelletöitiin ja poltettiin onnistuneesti. Polttokokeiden tuloksia, savikaasujen koostumusta ja energiankulutusta, voitiin seurata hankkeen yhteydessä toteutetun reaaliaikaisen mittausjärjestelmän kautta.

Harvinaiset maametallit (rare earth elements, REE) ovat erittäin tärkeitä metalleja monissa korkean teknologian sovelluksissa ja niitä syntyy kaivosteollisuuden sivuvirtoina hyvin pieninä pitoisuuksina. Hankkeen aikana kehitettiin uusi energiatehokas ja ympäristöystävällinen menetelmä tällaisten harvinaisten maametallien talteenottoon vesimatriisista.

Uudenlaisen ympäristöystävällisen vesikiertoon pohjautuvan hiilidioksidin talteenotomenetelmän sovelluskohteena tutkittiin hiilidioksidin käyttöä rikastusvaahdotuksessa. Kaivoksen lämpökattilan savukaasuista talteenotetun hiilidioksidin hyödyntäminen sulfidimalmin vaahdotusvaiheen tehostamiseksi osoittautui toimivaksi. Tehtyjen rikastuskokeiden tuloksien mukaan menetelmällä voitaisiin parantaa kunnan saantia merkittävästi. Saannon ja selektiivisyyden paranemisen lisäksi sovelluksella haettiin myös vaikutusta vesistöpäästöihin. Talteenotetun hiilidioksidin käyttösovelluksia kaivosteollisuudesta testattiin lisäksi mm. kaivossakkojen stabiloinnissa.

Mikrobiologisen typenpoiston soveltavuutta testattiin kaivosteollisuuden prosessivesiin pidempi aikaisella pilot -kokeella. Anaerobinen ammoniumtypen hapetus on kustannustehokas ja lupaava vaihtoehto perinteiselle biologiselle typenpoistolle.

LUKIJALLE

iFORMINE - Innovatiiviset kaivosvesien puhdistusratkaisut ja ekotehokkaat pilotoinnit – hanke on Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulun hallinnoima hanke, jonka osatoteuttajina toimivat Geologian tutkimuskeskus, Lappeenrannan teknillinen yliopisto, Savonia ammattikorkeakoulu ja Lapin ammattikorkeakoulu. Hanketta rahoittivat Etelä-Savon ELY-keskus Euroopan unionin aluekehitysrahastosta (EAKR 2014-2020) sekä yhteistyöyhtyritykset Agnico Eagle Finland Oy, CarbonReUse Finland Oy, Chemec Oy, Ecla Water Finland Oy, Kemin Digipolis Oy, Nanopar Oy, Sofi Filtration Oy, Wetend Technologies Oy ja Yara Suomi Oy sekä Savonlinnan Kaupunki.

iFORMINE -hanke toteutettiin Mikkelin ja Kaakkois-Suomen ammattikorkeakouluissa ajalla 1.8.2015 – 31.7.2018. Mikkelin ammattikorkeakoulu siirtyi fuusion myötä 1.1.2017 osaksi Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulua. Hankkeen projektipäällikköinä toimivat TkT Riku Kopra (8/2015-9/2016), DI Olavi Imppola (8/2016 – 6/2017) ja DI Noora Haatanen (8/2017-7/2018). Osatoteuttajien projektipäällikköinä/ yhteyshenkilöinä toimivat Geologian tutkimuskeskuksesta Janne Kankkunen, Lappeenrannan teknillisestä yliopistosta TkT Eveliina Repo ja FM Sanna Tomperi, Savonia ammattikorkeakoulusta DI Eero Antikainen ja Lapin ammattikorkeakoulusta TkT Petri Kuisma.

Hanketyön etenemistä ohjasi ja valvoi ohjausryhmä, johon kuuluivat toiminnanjohtaja Jussi Matula WetEnd Technologies Oy, toimitusjohtaja Timo Juutilainen CarbonReUse Finland Oy, ympäristö- ja laatu-päällikkö Leena Huttunen Yara Suomi Oy Siilinjärven toimipaikka, Markus Piekkari sekä kehitysinsinööri Laura Nevatalo Agnico Eagle Finland Oy, ohjelmapäällikkö Kari Poikela Kemin Digipolis Oy, toimitusjohtaja Jaakko Kunttonen Nanopar Oy, operatiivinen johtaja Simo Aho Sofi Filtration Oy, myyntipäällikkö Lasse Moilanen Chemec Oy, elinkeinoasiamies Juha Turtiainen Savonlinnan yrityspalvelut, Anssi Suhonen Ecla Water Finland Oy, apulaisprofessori Eveliina Repo ja professori Mika Sillanpää Lappeenrannan teknillinen yliopisto (Vihreän kemian osasto), tutkimus- ja kehityspäällikkö Eero Antikainen Savonia AMK, suunnittelija Janne Kankkunen GTK, yliopettaja Petri Kuisma Lapin AMK, tutkimusjohtaja Lasse Pulkkinen Xamk sekä rahoittajan edustajana valvoja Teemu Räihä Etelä-Savon maakuntaliitosta.

Tekijät kiittävät hankkeen rahoittajia kehittämistyön mahdollistamisesta sekä hankkeen kaikkien osatoteuttajien työryhmien jäseniä ja muita hankkeeseen osallistuneita aktiivisesta osallistumisesta hanketyöhön.

Noora Haatanen, projektipäällikkö

Savonlinnassa 13.9.2018

KIRJOITTAJAT

EERO ANTIKAINEN, DI, Tutkimus- ja kehityspäällikkö
Savonia ammattikorkeakoulu, Vesiturvallisuus -painoala

NOORA HAATANEN, DI, TKI-asiantuntija
Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu, Metsä, Ympäristö- ja Energia -painoala

YRJÖ HILTUNEN, FT, tutkimuspäällikkö
Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu, Metsä, Ympäristö- ja Energia -painoala

MAARIT JANHUNEN, FM, TKI-asiantuntija
Savonia ammattikorkeakoulu, Vesiturvallisuus -painoala

JANNE KANKKUNEN, DI, suunnittelija
Geologian tutkimuskeskus

PETRI KUISMA, TkT, yliopettaja
Lapin ammattikorkeakoulu, Teollisuuden ja luonnonvarojen osaamisala

TEIJO LINNANEN, DI, projektitutkija
Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu, Metsä, Ympäristö- ja Energia -painoala

MIKA LIUKKONEN, FT, yliopistotutkija
Itä-Suomen yliopisto, ympäristö- ja biotieteiden laitos

EKATERINA NIKOLSKAYA, DI, projektitutkija
Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu, Metsä, Ympäristö- ja Energia -painoala

TERO REIJONEN, insinööri (AMK), testausinsinööri
Savonia ammattikorkeakoulu, Vesiturvallisuus-painoala

ANTTI TASKINEN, FT, tutkija
Geologian tutkimuskeskus, Mineraalitekniikka ja materiaalit

JUHANI TURUNEN, TkL, TKI-asiantuntija
Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu, Metsä, Ympäristö- ja Energia -painoala

FEIPING ZHAO, TkT, tutkijatohtori
Lappeenrannan teknillinen yliopisto, Vihreän kemian osasto

SISÄLTÖ

TIIVISTELMÄ.....	3
LUKIJALLE	5
KIRJOITTAJAT	6
Ekotehokkuudesta kokonaisratkaisuihin.....	9
JANNE KANKKUNEN	
Kaivosvesien puhdistukseen ratkaisuja metsäteollisuudesta.....	11
NOORA HAATANEN	
OSA 1: NOPEAN SEKOITUSTEKNIIKAN SOVELLUSKOHTEET	15
Nopealle sekoitustekniikalle sovelluskohteita kaivosteollisuudesta.....	17
NOORA HAATANEN & JANNE KANKKUNEN	
Flash Mixing for struvite precipitation - laboratory scale case study.....	21
NOORA HAATANEN & JUHANI TURUNEN	
Nopean sekoitustekniikan pilotointi: ammoniumtypen saostaminen struviittina	27
JANNE KANKKUNEN & NOORA HAATANEN	
Nopean sekoitustekniikan pilotointi: Antimonin poiston tehostaminen maanalaisen kaivoksen kuivanapitovesistä.....	35
JANNE KANKKUNEN	
Nopealla sekoitustekniikalla tehostettu metallien kalsiumkarbonaattisaostus.....	41
NOORA HAATANEN & JUHANI TURUNEN	
OSA 2: TALTEENOTETUN HIILIDIOKSIDIN SOVELLUSKOHTEET	49
Hiilidioksidin hyödyntäminen vaahdotusrikastuksessa.....	51
TEIJO LINNANEN	
Vaahdotusrikastuskokeet hiilidioksidilla	53
TEIJO LINNANEN, ANTTI TASKINEN & NOORA HAATANEN	
Talteenotetun hiilidioksidin kulutus ja käytön hyödyt kaivoksen vaahdotusrikastamossa.....	65
TEIJO LINNANEN & NOORA HAATANEN	

OSA 3: MIKROBIOLOGISEN PUHDISTUKSEN

SOVELLUSKOHTEET..... 71

Mikrobiologinen typen poisto kaivosteollisuuden vesistä – mikrobien ja olosuhteet	73
--	----

EERO ANTIKAINEN & MAARIT JANHUNEN

Mikrobiologinen typen poisto kaivosteollisuuden vesistä – Laiteteknologia	79
--	----

EERO ANTIKAINEN & MAARIT JANHUNEN

Mikrobiologinen typen poisto kaivosteollisuuden vesistä – Koeajosuunnitelma & laboratoriolaitteiston kuvaus	85
--	----

EERO ANTIKAINEN & MAARIT JANHUNEN

Mikrobiologinen typen poisto kaivosteollisuuden vesistä – Tulokset	91
---	----

EERO ANTIKAINEN & MAARIT JANHUNEN

OSA 4: INNOVATIIVISIA RATKAISUJA VEDENPUHDISTUKSEEN, REJEKTIEHÄ HYÖTYKÄYTTÖÖN JA MITTAUSTEKNIikkaAN..... 97

The recovery of rare earth elements from water by biopolymer adsorbents and the reduction of Chromium(VI) by metal-organic framework materials	99
--	----

FEIPING ZHAO

Sähkösaostusmenetelmä typen yhdisteiden ja fluoridin poistoon	107
---	-----

EERO ANTIKAINEN & TERO REIJONEN

Kaivossakkojen stabilointi päällystämällä	111
---	-----

JUHANI TURUNEN

Novel solutions for the measurement of water intensive processes	119
--	-----

EKATERINA NIKOLSKAYA, MIKA LIUKKONEN & YRJÖ HILTUNEN

OSA 5: KAIVOSREJEKTIEHÄ SOVELLUSKOHTEET

ENERGIANTUOTANNOSSA..... 125

Kaivossakan pelletointi ja polttokokeet	127
---	-----

PETRI KUISMA

Kaivossakan polttokokeiden seuranta ja päästöt	133
--	-----

PETRI KUISMA

Projektissa syntyneet julkaisut	138
---------------------------------------	-----

EKOTEHOKKUUDESTA KOKONAISRATKAISUIHIN

Janne Kankkunen

Globaali mineraalitalous laajenee kysynnän voimakkaan kasvun takia. EU on luonut kiristyvään kilpailuun mineraalistrategian, joka tähtää EU:n raaka-aineomavaraisuuden ympäristövastuulliseen kasvattamiseen. Haasteet tarkoittavat ekotehokkaampien prosessien kehittämistä teollisuuden käyttöön. Kuitenkin huolestuttavana globaalina skenaariona on kaivostoiminnan tehostuminen, missä ympäristönäkökulma ei saa yleistä hyväksyntää ja standardeja, varsinkaan kehittyvissä maissa.

Tulevaisuuden kaivosvesien puhdistuksen kokonaisratkaisujen tulee lisätä tuottavuutta ympäristövaikutusten hallinnan ohessa. Suomella on edellytykset kehittyä innovatiivisten kokonaisratkaisujen edelläkävijäksi. Kansainvälinen kaivosteollisuus on arvottanut Suomen useampana vuonna potentiaalisimmaksi kohteeksi alan investoinneille. Samalla suurin osa maailman kaivosteknologiasta tuotetaan Suomessa tai Ruotsissa.

VISIO 2050

Suomi on mineraalien kestävä hyödyntämisen globaali edelläkävijä ja mineraaliala on yksi kansantaloutemme tukipilareista.

Globaali kilpailukyky Turvattu raaka-ainehuolto Alueiden elinvoimaisuus Kokonaisuuksien hallinta



Mineraalistrategian tavoitteet

KUVA 1. Suomen mineraalistrategian pitkän aikavälin tavoitteet. (Suomen mineraalistrategia, 2010)

Kaivosprosessien tuottavuuden lisääminen edellyttää mm. tasalaatuista prosessivettä rikastukseen, maanalaisen kuivanapitoveden kierrätettävyyttä, siirtopumppausten optimointia ja vesikiertojen haitta-aineiden kustannustehokasta poistoa. Kaivosvesien kuten yleensäkin globaalin vesitalouden haasteet liittyvät makean veden saantiin, suolanpoistoon, kiintoaineen poistoon (orgaaninen, mineraalisakat) ja ympäristöön laskettavien vesien laatuun. Pohjoisissa olosuhteissa haasteet liittyvät neljän vuodenajan vaihteluihin, humusrikkaisiin vesiympäristöihin ja veden kertymiseen kaivoskiertoihin. Lämpimien ilmastalojen kohteissa makean veden puute ja prosessivesien suolaantuminen haittaavat prosessien saantoja ja kustannustehokkuutta.

Kaivoksien toimintaa mitataan julkisuudessa yhteiskuntavastuun perusteella. Kyseisessä tarkastelussa kaivosten vesijalanjälki on olennainen osa ympäröivien etenkin paikallisten sidosryhmien hyväksyttävyyttä. Kaivosten luonnonvarojen, kuten veden, käytön tulee olla suhteutettuna muuhun yhteiskunnalliseen tarpeeseen, joka liittyy esimerkiksi paikalliseen maatalouteen, asutuskeskusten talousveteen, luonnon virkistyskäyttöön ja turismiin. Kaivannaisteollisuuden haasteena tulevaisuudessa on osoittaa kyvykkyytensä tuottaa yhteiskunnan tarvitsemia raaka-aineita entistä ympäristötehokkaammin kasvavan kulutuksen käyttöön.

Juuri innovatiivisten ratkaisujen avulla saadaan aikaan kehitysaskelia kohti vesiturvallista kaivostoimintaa. Tähän haasteeseen on haettu ratkaisua iFORMINE-hankkeella. Hankkeen aikana kehitettiin ja pilotoitiin laajasti erilaisia uusia vedenpuhdistuksen prosesseja kaivosteollisuudelle. Vedenpuhdistusprosesseja testattiin myös useisiin eri vesivirtoihin. Rikastuspiirien nykyistä tehokkaampi toimivuus edellyttää sisäisten kiertojen vedenpuhdistusta ja sivuvirtojen hallintaa. Vedenkäsittelyn talteenottoprosessit ovat sovellettavissa sivuvirtojen metallien selektiiviseen talteenottoon ja haitta-aineiden poistoon. Selektiivinen vedenkäsittely poistaa rikastushiekkoihin muuten kulkeutuvia haittametalleja ja luo edellytyksiä kaivosjätteiden hyödynnettävyydelle tulevaisuudessa.

LÄHTEET

Suomen mineraalistrategia. Geologian tutkimuskeskuksen hallinnoima ilmasto- ja energiapolitiittisen ministerityöryhmän toimeksianto. Kirjapaino Keili 2010. Saatavissa: http://projects.gtk.fi/export/sites/projects/mineraalistrategia/documents/SuomenMineraalistrategia_2.pdf.

KAIVOSVESIEN PUHDISTUKSEEN RATKAISUJA METSÄ- TEOLLISUUDESTA

Noora Haatanen

iFORMINE, Innovatiiviset kaivosvesien puhdistusratkaisut ja ekotehokkaat pilotoinnit -hankkeen tavoitteena oli etsiä uusia sovelluskohteita metsäteollisuudessa hyviksi todetuille uusille innovatiivisille teknologioille sekä vaihtoehtoisia menetelmiä nykyisille kaivosteollisuuden ekotehokkuuden lisäämiseksi.

Projektin eräänä päätavoitteena on löytää keinoja tehostaa kaivosteollisuuden jätevesien käsittelyä siten, että yksikköprosessit ovat kompaktimpia ja siten investoinneiltaan ja käyttökustannuksiltaan edullisempia. Alla kuvassa 1 on vertailu sellu- ja paperitehdas-kompleksin ja kultakaivoksen välillä. Vertailu on vaikeaa, koska kyseiset teollisuudenalat poikkeavat toisistaan paljon. Yleisesti voidaan kuitenkin sanoa, että kaivosteollisuudessa vedenkäsittelylaitaiden koko on huomattavasti suurempi kuin sellu- ja paperiteollisuudessa ja toisaalta sellu- ja paperiteollisuudessa vedenkäsittelyvolyymit ovat suuremmat. Esimerkiksi jo yksittäisen paperikoneen perän syöttöputken virtaus on noin 3 m³/s.



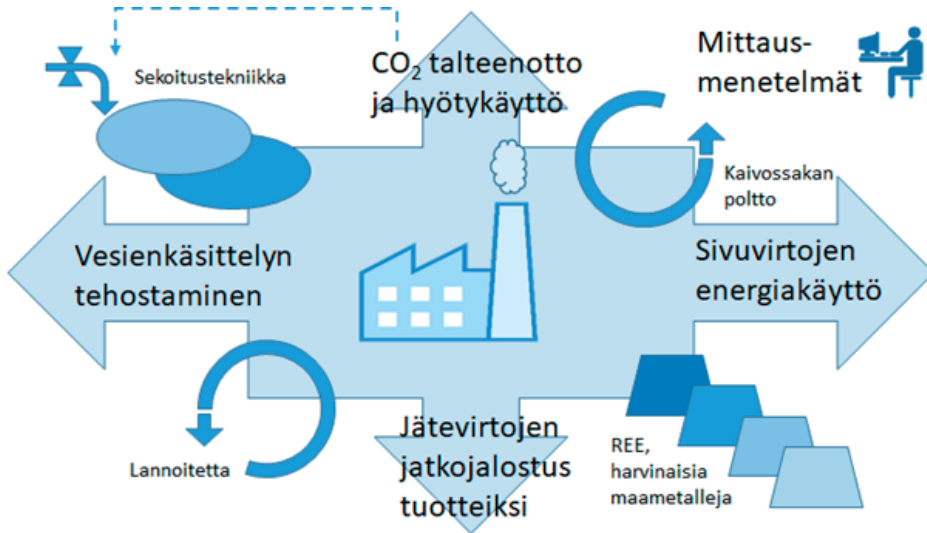
Vesitase, virtaus ulos 60 000 m³/d
Allaspinta-ala muutama ha

Vesitase, virtaus ulos 3 400 m³/d
Allaspinta-ala 120 ha

KUVA 1. Vertailu sellu- ja paperitehdaskompleksin ja Kittilän kultakaivoksen vesienkäsittelyn välillä. (Kuvat UPM Oy ja Agnico Eagle Finland Oy)

Hankkeen avulla on tarkoitus tutkia kuinka metsäteollisuuden tehostuneet ja erityisesti nopeaan sekoitukseen perustuvat vesienkäsittelytekniikat soveltuvat kaivosvesiin ja pystytäänkö niiden avulla löytämään energia- ja resurssitehokkaampia sekä ympäristöystävällisempiä keinoja massiivisten saostuslaitaiden tilalle ja syntyvien vesivirtojen käsittelyyn.

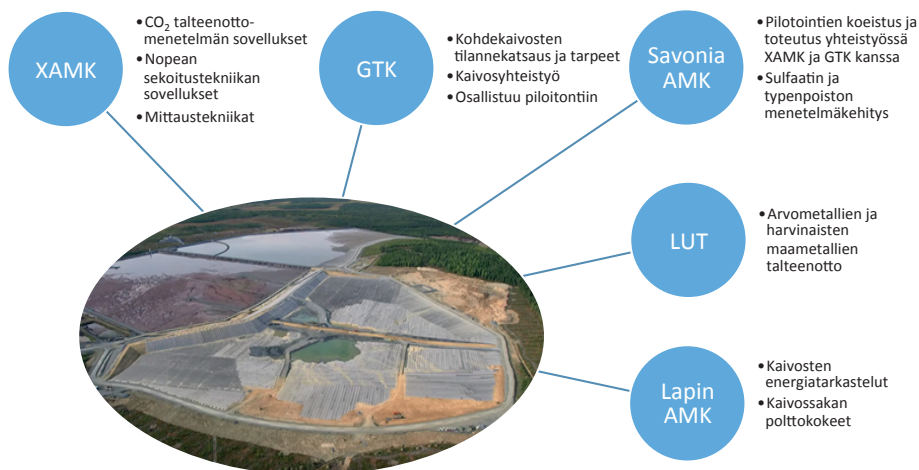
Hankkeen punaisena lankana on ”puhdistus- ja kierrätyskonsepti”. Uudenlaisilla, innovatiivista ajattelua vaativilla puhdistustekniikoilla pyritään eristämään epäpuhtaudet muodossa, jossa ne voidaan edelleen hyödyntää mm. lannoitekäytössä tai energiantuotannossa (kuva 2).



KUVA 2. iFORMINE-hankkeen tutkimuksen kärjet. (Kuva Noora Haatanen)

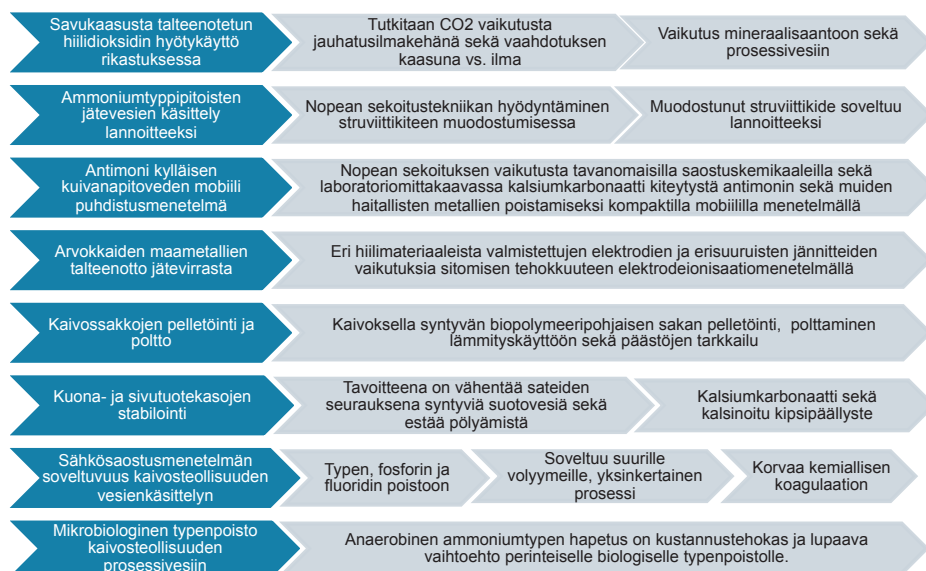
Kaivosteollisuuden tarve liittyy tehokkaaseen tuotantovirtojen ja ympäristövesien käsittelyyn. Kaivosvesien tiukentuvat ympäristölaatuvaatimukset koskevat enenevässä määrin typen ja sulfaatin poistoa metallien lisäksi. Itä- ja Pohjois-Suomen yrityksille teknologioiden soveltaminen kaivostoimialalle tuo merkittävän erikoistumisen mahdollisuuden.

Maakuntatason tutkimusyhteistyön kehittäminen akselilla Etelä-Savo, Pohjois-Savo, Etelä-Karjala ja Lappi on ollut myös hankkeen merkittäviä kulmakiviä. Yhteistyö ja tutkimuksellisten vastuualueiden jaottelu eri toimijoiden välillä on toiminut hyvin, joka edesauttaa aiheen tutkimista ja yhteistyötä myös mahdollisissa uusissa projekteissa sekä jatkoprojekteissa. Osatoteuttajilla ja yrityskumppaneilla on ollut korkeatasoista ja toisiaan tukevaa osaamista niin kaivos- kuin metsäteollisuudesta, mikä on mahdollistanut laaja-alaisen tutkimuksen. Kuvassa 3 on kuvattu eri osatoteuttajien erityisalueet ja vastuut iFORMINE-hankkeessa.



KUVA 3. iFORMINE-hankkeen osatoteuttajat ja niiden vastualueet hankkeen sisällön toteuttamisessa. (Kuva Agnico Eagle Finland Oy, piirtänyt Noora Haatanen)

Hankkeessa kehitettiin ja pilotoitiin uusia ekotehokkaita vedenpuhdistuksen prosesseja kaivosteollisuudelle energia- ja materiaalitehokkuuden parantamiseksi. Nämä on esitetty kootusti kuvassa 4.



KUVA 4. iFORMINE-hankkeen aikana tutkittuja kaivosteollisuuden uusia ekotehokkaita innovatiivisia puhdistus- ja käsittelymenetelmiä ja -polkuja. (Kuva Noora Haatanen)

Hankkeen tuloksia käsitellään tarkemmin omissa artikkeleissaan seuraavaksi. Tulokset on jaettu viiteen osaan. Ensimmäisessä osassa on esitetty nopean sekoitustekniikan sovelluskohteita. Toisessa osassa on esitelty talteen otetun hiilidioksidin hyötykäytön sovelluskohteena vaahdotusrikastuksen tulokset. Kolmannessa osassa on esitetty biologisen puhdistusprosessin taustat ja tulokset. Neljänteen osioon on koottu uusia innovatiivisia ratkaisuja vedenpuhdistukseen ja rejektien hyötykäyttöön materiaalina sekä mittaustekniikan tuloksia. Viidennessä osiossa keskitytään kaivossakkojen energiakäytön sovellukseen ja sen tuloksiin.

OSA 1:

NOPEAN SEKOITUSTEKNIIKAN SOVELLUSKOHTEET

NOPEALLE SEKOITUSTEKNIIKALLE SOVELLUSKOHTEITA KAIVOS- TEOLLISUUDESTA

Noora Haatanen, Janne Kankkunen

Kaivosteollisuus on Suomessa hyvässä nousussa ja toiminnassa painottuu entistä vahvemmin vastuullisuus ja ympäristövaikutukset. Uudet ratkaisut kestäväan kaivostoimintaan, sivuvirtojen hallintaan ja vesienkäsittelyyn luovat liiketoimintamahdollisuuksia edelläkävijäyrityksille. Korkealaatuinen teknologia ja resurssien viisas käyttö nousevat kovaa vauhtia kansainväliseksi kilpailuvaltiksi. (Vasara, H. 2017)

Kiinnostus kaivosvesien tehokkaampaa käsittelyä kohtaan kasvaa. Kaivosvesien haitta-aineiden määrät ovat yleensä 0,1-10 ppm tasoa. Ympäristöluvuissa vaaditut puhtaan veden tasot ovat alle 1 ppm:n, jopa alle 0,5 ppm. Tulevaisuudessa on nähtävissä puhdistusvaateiden yhä nousevan ja pitoisuustasojen lähenevän puhtaan talousveden arvoja, jopa alittavan ne. Pienet kohdemetallien pitoisuudet tekevät niiden löytämisestä hankalaa ja tehokkaan tuloksen saavuttamiseksi voidaan tarvita suuria kemikaalimääriä.

Puhdistustavoitteiden tiukentuminen liukoisen metallin osalta alle 0,5 ppm:n tasolle edellyttää loppupuhdistusprosessilta luotettavaa pH:n hallintaa ja yliannostelun välttämistä. Yleisesti talvikausi aiheuttaa haasteita kemikaalien toimivuudelle ja reaktionopeus jää kylmässä vedessä alhaiseksi. Liukoisten metallien poistoon tarvitaan pH:n tarkkaa hallintaa niin happamaan ja alkaliseen syöttöön. Reaktioiden ketjuttamiseksi toimivaksi kokonaisuudeksi päätettiin soveltaa nopeaa sekoitustekniikkaa eli ns. injektiosekoitusta. Tekniikan on osoitettu soveltuvan hyvin juuri tällaisten suurien vesimäärien käsittelyyn.

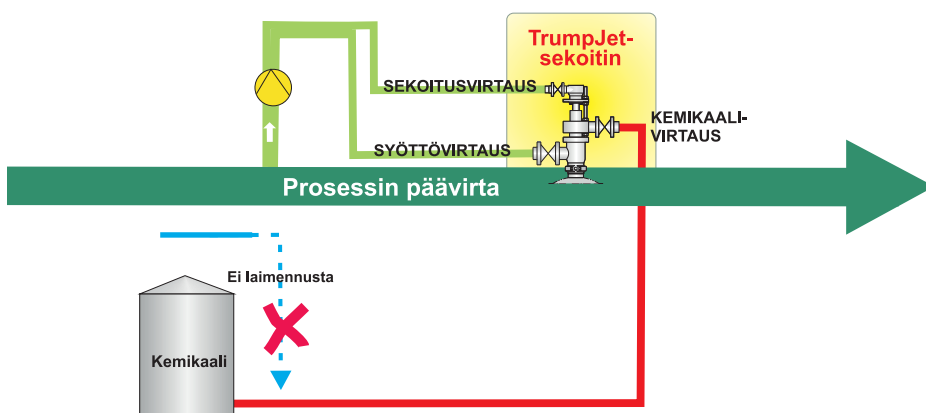
Veden kiintoaine ja siinä olevan liukoisen metallien saostaminen edellyttää tehokasta sekoitustapaa kemikaalin dispersion toteutumiseksi ja seoksen haitta-aineen reagoimaan saamiseksi. Samalla on tarpeen välttää liian rajua ja pitkäaikaista sekoitusta, jonka seurauksena kiintoaineesta on riskinä liueta metalleja takaisin vesifaasiin. Kaivosvedet ovat kationien ja anionien seoksia, joiden reaktiot etenevät liukoisuuksien ja hapetus-pelkistysreaktioiden mukaisissa järjestyksissä. Vedet sisältävät usein veteen hyvin liukoisia sulfaattiyhdisteitä ja kompleksoituneita metalli-ioneja, joiden saostaminen on haasteellista pienin vedenlaadun olosuhdemuutoksien.

Kaivosvesien kemiallisen käsittelyn haasteina ovat mm.:

- metallien hyvä liukoisuus veteen,
- haitta-aineiden pienet määrät,
- puhdistustavoitteen tiukkuus,
- kiintoaineen suuri määrä vedessä ja
- vesien sisältämien liukoisten metallien yhteisvaikuttavuus puhdistukseen.

Nopeaa sekoitustekniikkaa sovellettiin hankkeessa hyvin laajasti. Kokeissa erityisesti antimoni ja arseeni antoivat haastetta tekniikan toimivuudelle. Antimoni poistettiin poikkeavasti alentamalla pH:ta alaspäin siten, että kiintoaineessa oleva arseeni ei vapaudu takaisin kaivosveteen. Tehostetulla sekoituksella pyrittiin saavuttamaan sama tulos pienemmällä kemikaalimäärällä kuin olemassa olevilla lisäystavoilla. Kemiallisiin reaktioihin haettiin hankkeessa reaktiivisuutta sekoituksen liike-energian avulla. Prosessia testattiin myös struviitin kiteytykseen.

Hankkeessa käytettiin Wetend Technologies Oy:n kehittämää ja patentoimaa TrumpJet®-sekoitustekniikkaa (kuva 1). TrumpJet-teknii-
kan avulla voidaan sekoittaa pieniäkin kemikaalimääriä tehokkaasti päävirtaukseen prosessin omaa vesikiertoa hyödyntäen, ilman lisätyä tuorevettä. Sekoitusmenetelmää kuvaa hyvin termi injektiosekoitus.



KUVA 1. Yksinkertaistettu prosessikaavio Wetend Technologies Oy:n TrumpJet®-sekoitustekniikasta, jolla kemikaalien sekoittumista prosessiin voidaan tehostaa ja nopeuttaa. (Kuva Wetend Technologies)

Teknologian tehokkuus perustuu kemikaalin nopeaan ja läpikotaiseen sekoittumiseen prosessivirtaan sekä prosessin oman nestevirran käyttöön, jolloin sekoituksessa voidaan käyttää normaalia suurempaa nestevirtaa. Injektiosuihkulla on suuri nopeus syöttökohdassa, jonka vuoksi se tunkeutuu tehokkaasti päävirtaukseen. Laimentamaton kemikaali syötetään putkivirtauksen sisään ohuena filminä, jolloin kemikaali kohtaa injektiovirtauksen suurella kontaktipinnalla. Syöttövirtauksen avulla kemikaali sekoittuu prosessin päävirtaan hyvin nopeasti, alle sekunnissa. (KnowPap, 2018)

Seuraavissa artikkeleissa on esitetty tarkemmin hankkeessa tutkittujen nopean sekoitustekniikan sovelluskohteiden tuloksia niin laboratorio- kuin pilot-mittakaavan testeissä.

LÄHTEET

KnowPap, 2018. KnowPap - paperitekniiikan ja tehtaan automaation oppimisjärjestelmä. Kemikaalien sekoitus ja annostelu. Versio 19.0.

Vasara, H. 2017. Toimialaraportit; Kaivosalan tilanne ja näkymät, syksy 2017. Työ- ja elinkeinoministeriö. Saatavissa: <http://urn.fi/URN:ISBN:978-952-327-250-7> [Viitattu 31.7.2018]

FLASH MIXING FOR STRUVITE PRECIPITATION - LABORATORY SCALE CASE STUDY

Noora Haatanen, Juhani Turunen

Ammonium nitrate removal from contaminated water stream as magnesium ammonium phosphate (MAP), or struvite, is particularly interesting as the reaction product can be further used as a fertilizer. The process is known to be slow and requiring a core structure to form. An innovative and more efficient solution for the precipitation process was studied as a part of the iFORMINE project. The aim of the project is to transfer knowledge and technologies for handling large water flows from the forest industry to the mining industry. One promising case is TrumpJet® Flash Mixing, which increases efficiency and remarkably cuts chemical and water consumption in paper making.

A special laboratory scale Flash Mixing Reactor was used to create optimal conditions for efficient struvite precipitation; faster, in smaller volumes and without the core structures. Magnesium hydroxide and phosphoric acid were selected as reaction chemicals. Batch experiments conducted on ammonium nitrate rich (1 000 mg/l NH₄-N) process water gave promising results with > 90 % ammonia removal at a pH of 8-10 with added magnesium and phosphate to achieve an ammonium: magnesium: phosphate molar ratio of 1:14:1. In the next phase the effect was studied in continuous flow with a full-scale flash mixing pilot (see the following article).

INTRODUCTION

Nitrogen release to mining wastewaters come from various sources, the major ones being the undetonated nitrate rich explosives and nitrogen containing chemicals used in enrichment processes. The reactive nitrogen compounds that end up in the receiving waters cause eutrophication and deterioration of water quality. There are number of physical-chemical and biological techniques available for the treatment of nitrogen containing waste streams. (Jermakka et al. 2015) However, an interesting process exists for the conversion of ammonium nitrate into reusable fertilizing product and thus contributing to the overall nitrogen cycle. Magnesium ammonium phosphate (MAP) or struvite precipitation is an environmentally friendly process that removes ammonium nitrate from wastewater. Struvite contains both N and P and has a slow leaching rate, which makes it a good fertilizer. (Tünay et al. 1997)

Previous studies have indicated that mixing has a significant influence on the product quality in precipitation process (Van Leeuwen et al. 1996, Kim et al. 2009). Struvite pre-

precipitation is a crystallization process and dependent on reaction kinetics such as nucleation, pH and molar ratio. However, the aim is to optimize the precipitation conditions, but also to generate a reusable product with high purity. (Beckmann 2013)

MATERIALS AND METHODS

WATER SAMPLES

Three different water samples from a mill ground were studied. Ammonium concentrations were 480, 720 and 2250 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$. Samples were free of suspended solids and pH level was 6-7.

ANALYSES

Ammonium concentrations of the water samples were measured using Spectroquant photometric test (2-150 mg $\text{NH}_4\text{/l}$) after 0,45 μm filtration. Water samples were diluted with distilled water if necessary. Particle size distribution of struvite crystals was determined using Malvern Mastersizer 2000.

REACTION CHEMICALS

Reaction chemicals were selected based on presiding jar tests with different magnesium and phosphate sources. First tests were done with magnesium sulfate and sodium phosphate; this however resulted in a relatively high amount of sulfate and sodium ions in the effluent. According to presiding jar tests magnesium hydroxide and phosphoric acid were selected as reaction chemicals.

Phosphoric acid solution was used as a concentration of 250 g $\text{H}_3\text{PO}_4\text{/l}$. Magnesium hydroxide solution was used as a concentration of 350 g MgO/l . The required amount of H_3PO_4 was calculated by using stoichiometric coefficient 1,2 for PO_4^{3-} in equation $\text{Mg}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{MgNH}_4\text{PO}_4$. Desired final pH (8-9) of precipitation quantified the required amount of magnesium hydroxide solution (stoichiometric coefficient of Mg^{2+} was 13-16).

MIXING AND PRECIPITATION

Struvite precipitation tests were accomplished by using Wetend Technologies Flash Mixing Reactor (Fig.1). The reactor has a mixing chamber (volume 3 l) with adjustable mixing speed (100...4000 rpm). Phosphoric acid solution was added first, then magnesium hydroxide solution. After reaction chemicals were added to the water (2 l), the mixing sequence was first 100 rpm (2 s), then 4000 rpm (2 s) and finally 100 rpm (5 s). The precipitation time after mixing was 5 min. After the analyzes a remaining sample of struvite slurry was dried at a temperature of 105 °C and crushed manually using a mortar to get a powdered sample (Fig. 2).

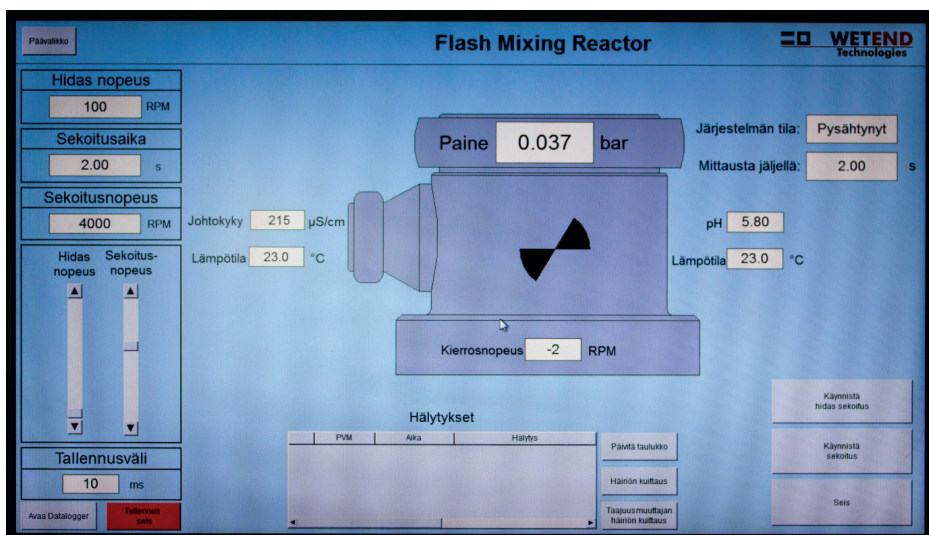


FIGURE 1. Operation sheet of Flash Mixing Reactor. (Picture Noora Haatanen)

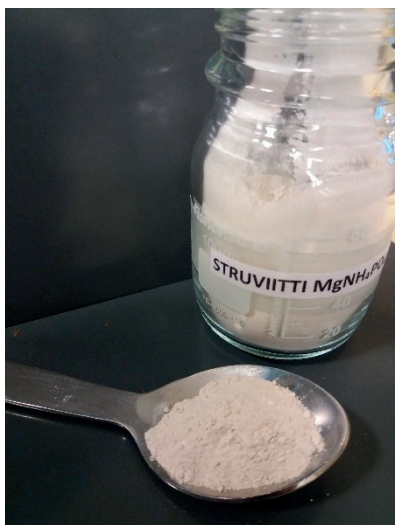


FIGURE 2. Powdered struvite sample. (Picture Noora Haatanen)

RESULTS AND DISCUSSION

The final ammonium concentrations are presented in table 1. Ammonium reductions of concentrations are 94–99 %. According to the laboratory scale batch results ammonium can be precipitated fast and almost completely with the help of flash mixing. On the other hand, high amount of magnesium hydroxide is required for pH control. High chemical consumption raises operational costs. Some of the surplus magnesium also precipitates as $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and thus pure struvite is not generated.

Particle size distribution of precipitated crystals (sample 2) is presented in Figure 3. Approximately 38 % of crystal sizes are less than 10µm. High portion of small particles can make the separation difficult in large-scale operations. SEM image of precipitated crystals is presented in Figure 4.

TABLE 1. Results of precipitation tests using flash mixing.

Water sample n:o	Initial NH ₄ -N mg/l	Added H ₃ PO ₄ g/l	Added Mg(OH) ₂ gMgO/l	Final pH	Final NH ₄ -N mg/l
1	480	3.9	17.9	8.4	25
2	720	5.8	27.3	8.0	13
3	2250	18.1	102.9	8.3	10

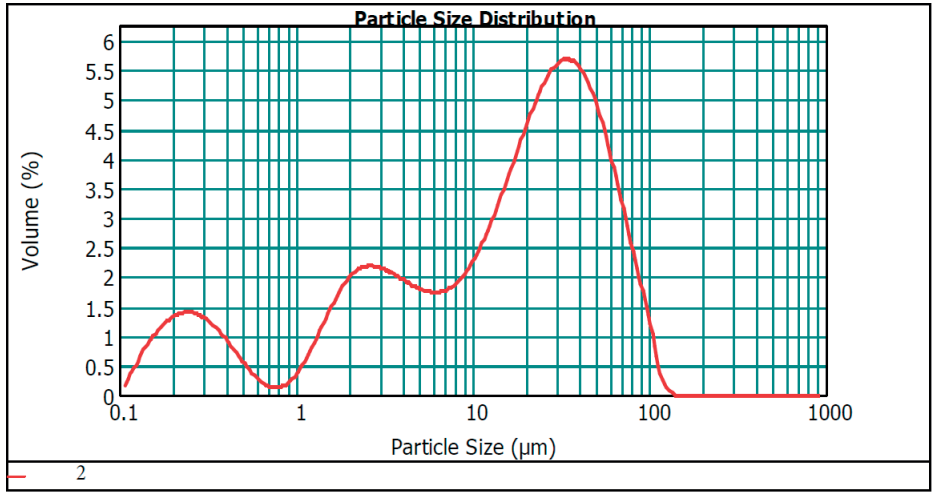


FIGURE 3. Particle size distribution of precipitated crystals (sample 2).

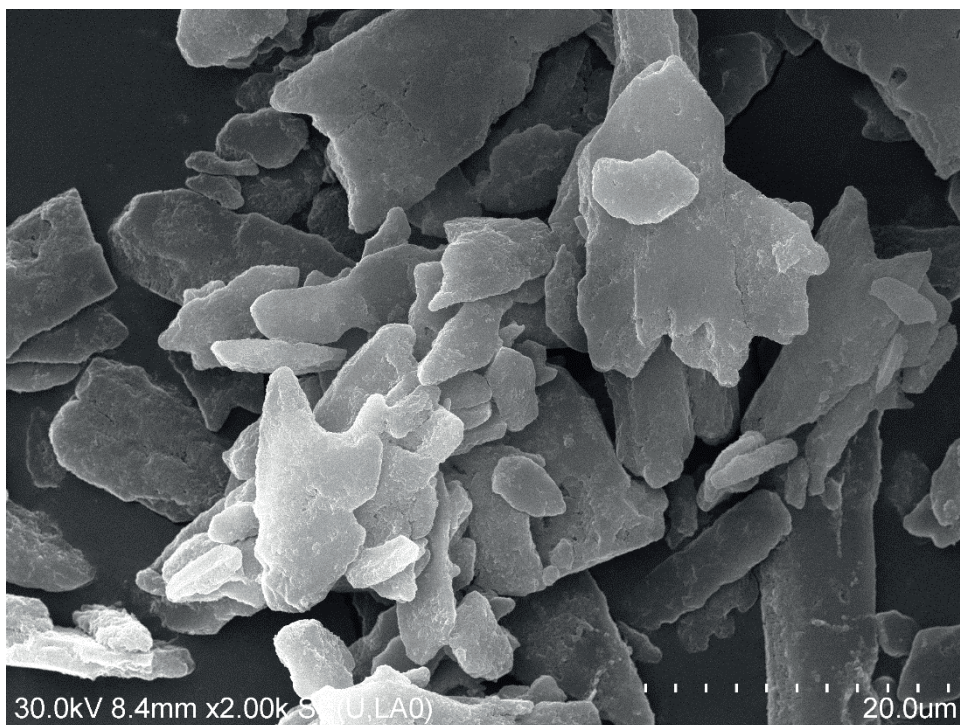


FIGURE 4. SEM image of precipitated crystals.(Picture Olavi Imppola)

CONCLUSIONS

Main conclusions of the laboratory scale test are that:

- ammonium can be precipitated as struvite fast and almost completely with the help of flash mixing.
- consumption of magnesium hydroxide is high due to required pH level (8-9).
- pure struvite is not generated because of precipitated $\text{Mg}(\text{OH})_2$.
- separation of crystals on a large scale can be difficult due to small particle size.

Further trials with a full-scale flash mixing pilot were done to confirm the laboratory scale test results in larger continuous flow application. Results of these are presented in the following article (in Finnish).

REFERENCES

- Beckmann, W. 2013. Crystallization: Basic Concepts and Industrial Applications. Wiley 2013.
- Jermakka, J. Wendling, L., Sohlberg, E., Heinonen, H., Merta E, Laine-Ylijoki, J., Kaartin-en, T., Mroue, U-M. 2015. Nitrogen compounds at mines and quarries; Sources, behaviour and removal from mine and quarry waters – Literature study. VTT Technology 226.
- Kim, D.; Kim, J.; Ryu, H.D.; Lee, S.-I. Effect of mixing on spontaneous struvite precipitation from semiconductor wastewater. *Bioresarch Technology*. 2009, 100, 74–78.
- Tünay, O., Kabdasli I., Orhon, D. and Kolçak, S., Ammonia Removal by Magnesium Ammonium Phosphate Precipitation in Industrial Wastewaters, *Water Science and Technology*, 36, 225-228 (1997).
- Van Leeuwen, M.L.J., Bruinsma, O.S.L , Van Rosmalen, G.M. Influence of mixing on the product quality in precipitation. *Chemical Engineering Science.*, 1996, 51, 2595-2600.

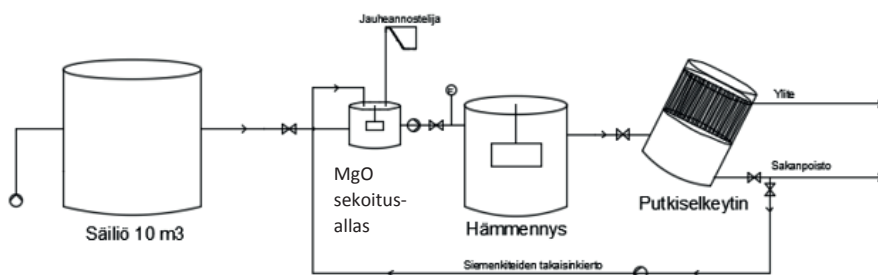
NOPEAN SEKOITUSTEKNIIKAN PILOTOINTI: AMMONIUMTYYPEN SAOSTAMINEN STRUVIITTINA

Janne Kankkunen, Noora Haatanen

Tässä tutkimuksessa keskityttiin Yaran tehdasalueen maaperäveden puhdistukseen. Typellä kontaminoitunut vesi sijaitsee vanhan kiertovesialtaan alueella. Maaperän vettä pumpataan uudelle kiertovesialtaalle ja sitä kautta prosessiin. Maaperän veden puhdistamiseksi päätettiin soveltaa struviittisaostusta, jonka lopputuotteena syntyvä sakka (struviitti, magnesiumiammoniumfosfaatti, MgNH_4PO_4) soveltuu uusiokäytettäväksi lannoitteena. NH_4 -tyypen poistaminen vedestä struviittina perustuu magnesiumin, ammoniumin ja fosfaatin reagoimiseen. Kemikaalien annosteluun ja saostusprosessin tehostamiseksi kokeissa hyödynnettiin paperi- ja selluteollisuudesta tunnettua nopean sekoitustekniikan menetelmää, injektiosekoitusta. Menetelmää testattiin aluksi laboratoriomittakaavassa Xamk Kuitulaboratorion laitteistolla ja lupaavien tulosten jälkeen siirryttiin testaamaan menetelmän toimivuutta isompaan pilot-mittakaavaan YARA:n tehtaalle. Pilotoinnin yhteydessä testattiin myös siemenkiteiden kierrätyksen vaikutusta sekä nopean ja perinteisen sekoituksen eroja.

KOEJÄRJESTELYT

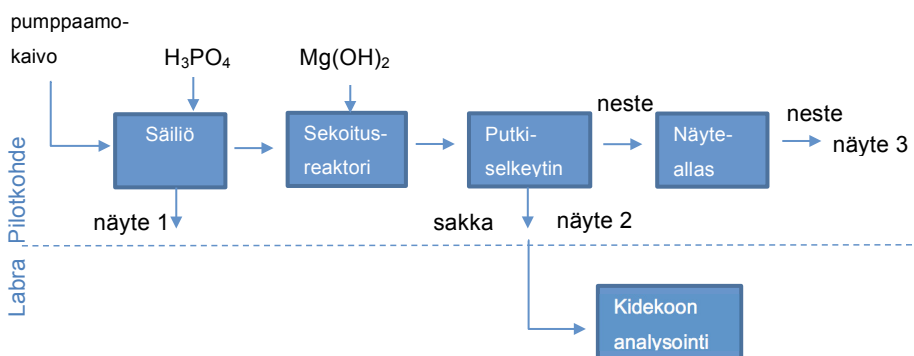
Nopean sekoituksen vaikutuksen määrittämiseksi ajettiin kaksi verrokkikoeperustetta perinteisellä reaktorisekoituksella. Verrokkikoeperusteen kokeissa käytettiin Savonian koelaitteistoa, joka koostui jauheannostelijasta (12 kg/h), sekoitusaltaasta (noin 100 l), lapasekoittimella varustetusta hämmentimestä/sekoitinreaktorista (2,7 m³) jonka sekoitusnopeus 10 rpm sekä putki/ lamelliselkeyttimestä (1 m³), jonka virtaama oli 1 m³/h. Prosessikaavio on esitetty kuvassa 1.



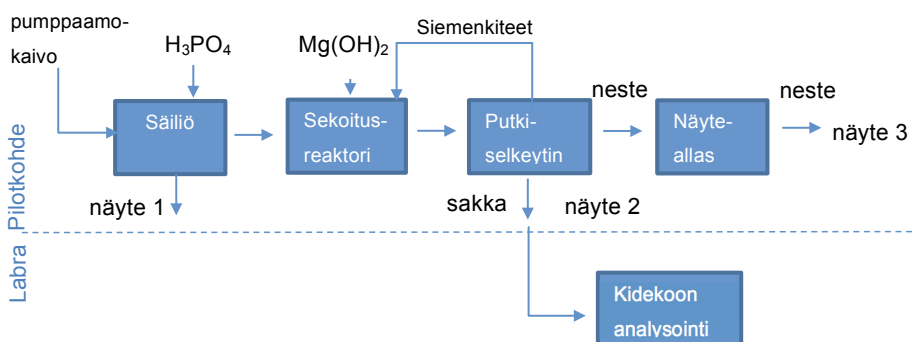
KUVA 1. Perinteisen sekoitusprosessin kaaviokuva. (Kuva Jari Sonninen)

Raakavesi pumpattiin uppopumpulla 10 m^3 säiliöön. Fosforihappo annosteltiin suoraan kyseiseen raakavesisäiliöön. Raaka-vetenä toimi lannoitetehtaan pumppukaivon vesi (noin 10 m^3) johon oli lisätty 30 litraa 73% H_3PO_4 . Magnesiumoksidi (annostelu 12 kg/h) lisättiin jauheena ruviannostimella käsiteltävään vesivirtaan pienessä noin 100 litran sekoitusaltaassa. Kierrätettävät siemenkiteet kerättiin putkiselkeyttimen pohjalta ja pumpattiin letkupumpulla sekoitusaltaaseen. Siemenkiteiden virtaama oli 37 l/h .

Koejärjestelyiden 1 ja 2 havainnekuvat on esitetty kuvassa 3 ja 4. Koejärjestelyssä 1 testattiin struviittikiteen muodostumista perinteisellä hämmentävällä sekoituksella. Näytteet otettiin fosforihapolla käsitelystä raakavedestä sekä putkiselkeyttimen jälkeisestä näytealtaasta. Sakkanäyte otettiin putkiselkeyttimen pohjaventtiilin kautta. Koejärjestelyssä 2 tutkittiin perinteisellä hämmentävällä sekoituksella muodostetun struviittikiteen kierrätyksen vaikutusta prosessin tehokkuuteen ja kidekokoon samalla prosessikokoonpanolla.



KUVA 3. Koejärjestely 1: Verrokkikoeajo struviittisaostukselle perinteisellä sekoituksella. (Kuva Noora Haatanen)

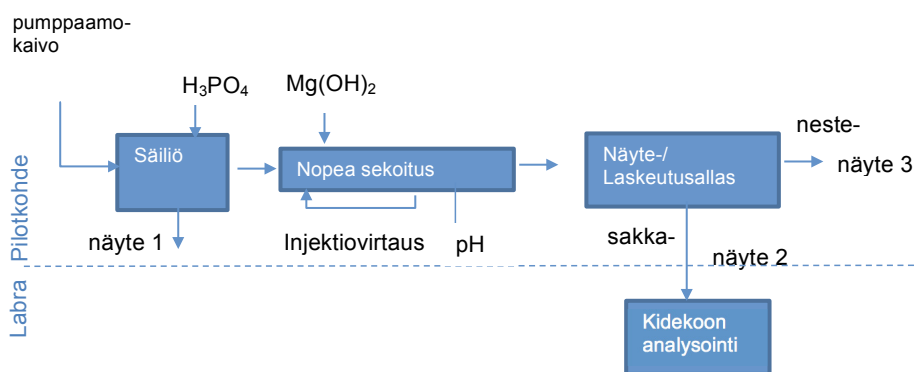


KUVA 4. Koejärjestely 2: Struviittisaostus perinteisellä sekoituksella ja siemenkiteillä. (Kuva Noora Haatanen)

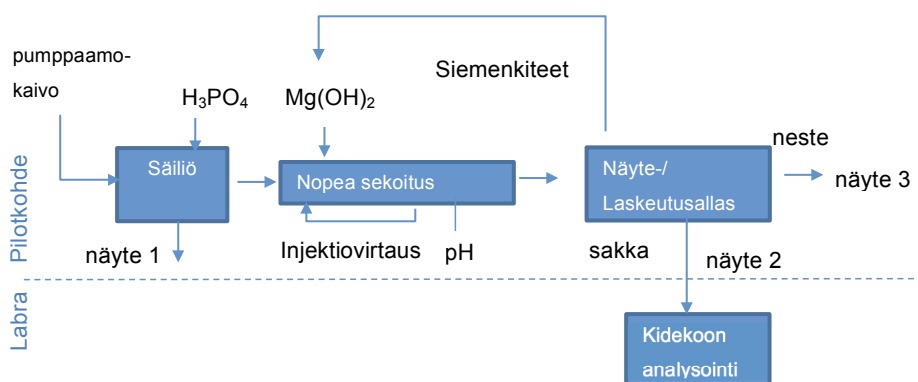
Nopean sekoitustekniikan kokeissa käytettiin GTK:n hankkimaa TrumpJet® Flash Mixing injektiosekoituspilottia. Sekoitusolosuhteiden optimoimiseksi ohjataan päävirtaa, kemikaalivirtaa sekä kahta ylipaineinjektiovirtaa, jotka aikaansaavat nopean putkisekoituksen (menetelmäkuvaus, ks. osa 1 ensimmäinen artikkeli).

Raakavesi pumpattiin aikaisempien koejärjestelyiden mukaisesti raakavesisäiliöön, johon annosteltiin myös fosforihappo. Tämä muodosti itse injektiosekoituspilotin päävirtaaman. Magnesiumoksidi (200 kg MgO/m^3) lietettiin magnesiumhydroksidiksi sekoittimella varustetussa kuution IBC-säiliössä ja annosteltiin päävirtaan injektiosekoittimen kemikaalisuuttimella. Päävirta pyrittiin pitämään noin $2,5 \text{ l/s}$, josta injektiovirrat noin $2 \times 0,5 \text{ l/s}$. Halutun pH:n ($7,5\text{--}9$) saavuttamiseksi vaadittavaa Mg(OH)_2 määrää säädettiin kemikaalivirtaamalla ja annostelua haetaan kokeellisesti pH-vastetta seuraten ajovaiheessa.

Siemenkiteet kerättiin käytännössä jo edellisen koeajon tuotoksesta valmiiksi ja annosteltiin Mg(OH)_2 -lietteen joukkoon (volyymi $<5\%$ sisään tulevasta virrasta). Koejärjestelyiden 3 ja 4 havainnekuvat on esitetty kuvissa 5 ja 6.



KUVA 5. Koejärjestely 3: Struviittisaostuksen tehostaminen nopealla sekoituksella. (Kuva Noora Haatanen)



KUVA 6. Koejärjestely 4: Struviittisaostuksen tehostaminen nopealla sekoituksella ja siemenkiteillä. (Kuva Noora Haatanen)

TULOKSET

Pilotoinnissa haettiin optimiolosuhteita muuttamalla mm. magnesiumhydroksidiliuoksen annostelua ja liuoksen väkevyyttä sekä fosforihappoliuoksen annostelua.

Aluksi magnesiumhydroksidi syöttöliuoksen vahvuus oli 10 %. Tällä liuoksella ei päästy tavoite-pH-alueelle 8-9. Liuosta väkevoitettiin 20 %:ksi ja tässäkin tapauksessa tavoitealuetta oli haastava saavuttaa. Seuraavaksi syötettävään veteen sekoitetun fosforihapon annos puolitettiin asteittain 0,27 prosentin pitoisuuteen ja saatiin pH nousemaan 8 alueelle. Kaikki koeajoista (SKE 1-18) saadut tulokset on esitetty taulukossa 3.

TAULUKKO 3. Pilotoinnin koeajojen eri skenaarioiden ajoparametrit ja tulokset (NH₄ pitoisuus ja pH). Q kem ja c kem viittaavat Mg(OH)₂ liuoksen annosteluun.

Koeajo	Skenaa- rio	Kemikaalit		Q kem	c kem	NH ₄ LV ⁺	NH ₄ LV ⁺ + H ₂ PO ₄ ⁻	NH ₄ ⁺	NH ₄ ⁺ Red	pH	pH	pH	pH
		H ₃ PO ₄	MgO	l/s	g/l	mg/l	mg/l	mg/l	%	ei vii- vettä	2 min	60 min	lop- pu
Koeajo 1/ TrumpJet 1	SKE 1	0,74%	10%	1,00	59	800		400			5,7		
Koeajo 2/ TrumpJet 2	SKE 2	0,74%	20%	0,24	19	450	515	360	30	4,8		5,7	
Koeajo 2/ TrumpJet 2	SKE3	0,74%	20%	0,40	32	450	515	423	18	5,3		5,3	
Koeajo 2/ TrumpJet 2	SKE4	0,74%	20%	0,56	45	450	515	376	27	5,19		5,3	
Koeajo 2/ TrumpJet 2 + kierr	SKE5	0,74%	20%	0,57	46	450	515	387	25	5,7		6	
Koeajo 2/ TrumpJet 2 + kierr	SKE6	0,74%	20%	0,70	56	450	515	363	30	6		6,5	
Koeajo 2/ TrumpJet 2 + kierr	SKE 7	0,74%	20%	1,00	80	450	515	247	52	6,5			
Koeajo 3/ Perinteinen	SKE 8	0,55%	1%			440		280	36				8,4
Koeajo 4 / Perinteinen + kierr	SKE 9	0,55%	1%			330	300	135	59				9,3
Koeajo 5/ TrumpJet 3	SKE 10	0,55%	20%	0,23	18	201	525	565	0	3,2			6,4
Koeajo 5/ TrumpJet 3	SKE 11	0,55%	20%	0,42	33	201	525	530	0	4,8	5,5	6,1	6,8
Koeajo 5/ TrumpJet 3	SKE 12	0,55%	20%	0,60	48	201	525	520	0	5,7	6,2	6,4	8
Koeajo 5/ TrumpJet 3	SKE 13	0,55%	20%	0,75	60	201	525	490	7	6	6,5	6,7	9,4
Koeajo 6/ TrumpJet 4	SKE 14	0,27%	20%	0,20	16	150	X	X		5,1	6,5	7,06	
Koeajo 6/ TrumpJet 4	SKE 15	0,27%	20%	0,34	28	150	X	X		5,9	7,2		
Koeajo 6/ TrumpJet 4	SKE 16	0,27%	20%	0,43	37	150	X	X		6,3	7,9		
Koeajo 6/ TrumpJet 4	SKE 17	0,27%	20%	0,60	48	150	X	X		6,5	7,9		
Koeajo 6/ TrumpJet 4	SKE 18	0,27%	20%	0,70	56	150	X	X		6,7	8,95		

Ensimmäiset koeajot tehtiin koejärjestelyn 3 mukaisesti (kuva 5). Ensimmäisen ajon (SKE1) magnesiumhydroksidiannoksella 59 g/l ei päästy tavoite-pH-alueelle. Fosforihappoliuoksen annostelu oli 0,74%. Seuraavissa ajoissa (SKE 2-4) magnesiumhydroksidiliuoksen väkevyys tuplattiin ja annostelua nostettiin portaittain. Annostelulla 80 g/l saavutettiin pH 6,5 -alue. pH:n jäädessä edelleen tavoitetason alapuolelle myös ammoniumtyppireduktio jäi tasolle 20 - 30 %. Seuraavat koepisteet (SKE 5-7) ajettiin koejärjestelyn 4 mukaisesti (kuva 6) muutoin samoilla parametreillä, mutta siemenkiteitä kierrättäen. Koesarjan parhaassa koepisteessä pH 6,5:ssä saavutettiin noin 52 % reduktio ammoniumtyypelle. Vastaavaa reduktiota ei saatu toistettua toisessa ajossa ilman siemenkiteitä (SKE10-13), jossa magnesiumhydroksidiliuoksen väkevyys ja ajoparametrit olivat samat, mutta fosforihappoliuoksen annostelu laskettiin 0,55%:iin. Koesarjan parhaassa koepisteessä pH:ssa 6,5 ammoniumtyypen reduktio jäi alle 10 %. Syyksi epäiltiin syöttöveden ja siihen sekoitetun fosforihapon rinnakkaisreaktioita, jotka estivät struviitin muodostumisen. Ajoissa SKE14-18 fosforihappo sekoitettiin juuri ennen kokeiden alkua ja ajot aloitettiin välittömästi sen jälkeen. Myös magnesiumhydroksidiliuoksen väkevyys ja ajoparametrit olivat samat, mutta fosforihappoliuoksen annostelua laskettiin entisestään 0,27%:iin. Koesarjalla saavutettiin haluttu pH-taso 6,9 – 8,1. Tämän koeajon ammoniumtyypen reduktion data jäi kuitenkin puuttumaan olosuhteista johtuen. Pakkaskeli aiheutti spektrofotometriseen analyysimenetelmään virhettä, joka vääristi tulokset. Analyysin tekeminen jälkikäteen ei ole mahdollista kiteytymisen tapahduttua näyteastioissa ennen laboratorioon pääsyä. Tässä koeajossa reduktion voitiin olettaa nousseen yli 50 %.

Injektiosekoitustestien rinnalla tehtiin perinteisen sekoitusmenetelmän saostuskokeet (SKE8-9) koejärjestelyn 1 ja 2 mukaisesti (kuvat 3 ja 4). Perinteisellä sekoitusmenetelmällä saavutettiin ilman siemenkiteitä yli 30% ammoniumtyppireduktio ja siemenkiteillä lähes 60% reduktio.

STRUVIITIKITEIDEN KOKO JA KOKOJAKAUMA

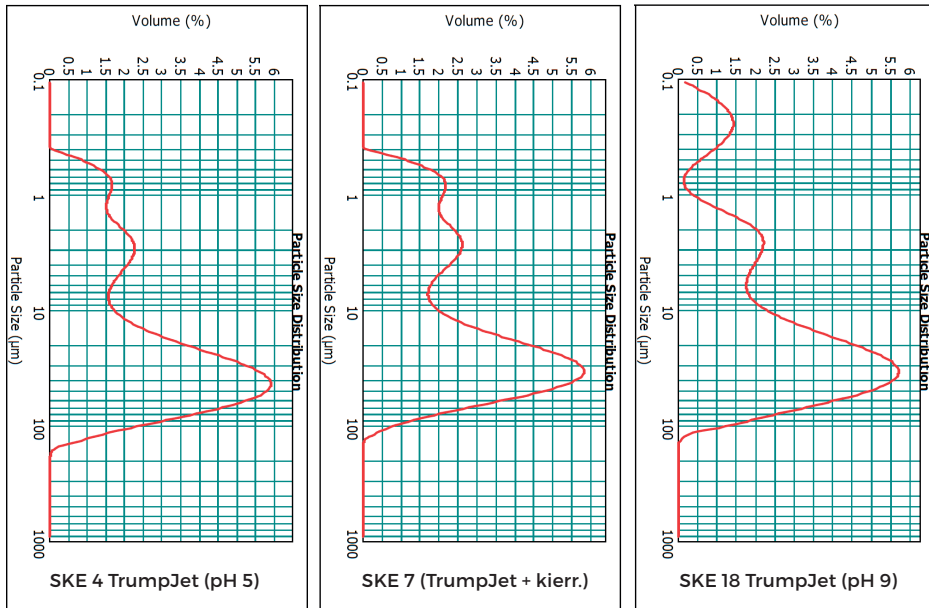
Koepisteistä otettiin myös sakkanäytteet muodostuneen struviittikiteen kokojakauman analysoimiseksi. Kiteitä tutkittiin Malvern partikkelikokojakauma-analysaattorilla. Partikkelit erotettiin toisistaan ultraäänellä. Koeajoa jatkettiin noin 15 min kunnes tulokset olivat tasaantuneet. Kiertonesteinä käytettiin vettä. Myös dispergointiainetta testattiin kokeiden alussa, mutta sillä ei saatu merkittävää muutosta partikkelikokojakaumaan.

Partikkelikoon jakautuminen prosentuaalisesti eri koepisteiden sakkanäytteissä on esitetty taulukossa 4. Tuloksista voidaan todeta, että nopealla sekoitustekniikalla saatiin aikaiseksi isompia kiteitä. Sen sijaan kiteiden kierrättämisellä ei näyttänyt olevan selkeää vaikutusta muodostuneen sakan partikkelikokoon. On kuitenkin huomioitava, että sakkanäytettä itsessään ei tutkittu eikä sen täten todennettu olevan puhtaasti struviittikidettä. Onkin hyvin todennäköistä, että iso osa pienemmästä kiteestä on magnesiumhydroksidisakkaa.

TAULUKKO 4. Partikkelikokojakaumataulukko. Partikkelikoko (halkaisija, μm) jota pienempiä 10%, 50% ja 90% kiteistä on.

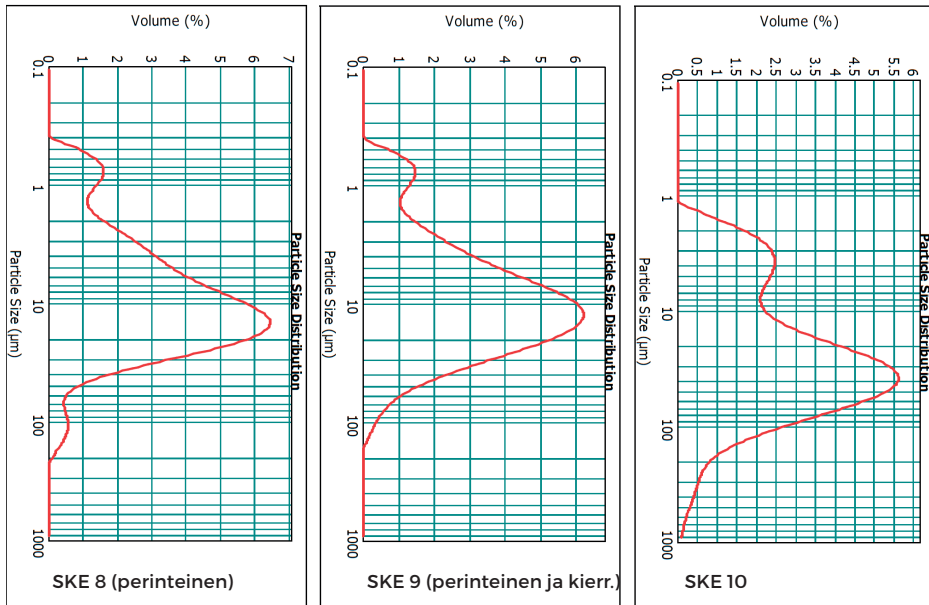
Koepiste	D 10%	D 50%	D 90%
SKE 2 TrumpJet	1,672	26,982	85,220
SKE 3 TrumpJet	1,201	18,201	65,136
SKE 4 TrumpJet	1,328	23,549	74,339
SKE 5 TrumpJet + kierr.	1,193	20,726	73,365
SKE 6 TrumpJet + kierr.	1,175	19,191	65,705
SKE 7 TrumpJet + kierr.	1,044	16,567	55,38
SKE 8 Perinteinen	1,476	10,337	30,888
SKE 9 Perinteinen + kierr.	1,701	10,267	33,462
SKE 10 TrumpJet	3,328	28,038	104,896
SKE 11 TrumpJet	3,32	29,174	87,396
SKE 12 TrumpJet	2,814	21,925	62,793
SKE 13 TrumpJet	2,654	19,524	57,771
SKE 14 TrumpJet	2,835	22,031	68,644
SKE 15 TrumpJet	2,690	22,464	67,197
SKE 16 TrumpJet	2,706	22,271	67,136
SKE 17 TrumpJet	1,095	19,276	63,433
SKE 18 TrumpJet	0,455	18,264	59,837

Eri koepisteiden partikkelikokojakauman kuvaajia tulkitsemalla voidaan todeta, että ensimmäisissä koepisteissä joissa tavoite pH:ta ei saavutettu muodostui enemmän pieni-kokoista sakkaa kuin hyvin onnistuneessa koepisteessä, joka voi viitata edellä mainittuun magnesiumhydroksidisakkaan (Kuva 7, SKE 4 vs. SKE 18). Siemenkiteiden kierrätys nopean sekoituksen koepisteessä kasvatti alle 10 μm kokoluokan sakan määrää, mutta ei vaikuttanut isompien kiteiden muodostumiseen toivotulla tavalla.



KUVA 7. Nopean sekoituksen koeajojen skenaarioiden 4, 7 ja 18 partikkelikokojakaumat.

Myöskään perinteisen sekoituksen koepisteissä ei ole havaittavissa siemenkiteiden selkeää vaikutusta. Kuvasta 8 voidaan todeta, että perinteisellä sekoituksella muodostuu eniten 10–20 µm partikkeleita, kun taas nopealla sekoituksella muodostuvien partikkeleiden huippu on 40–50 µm luokkaa ja yli 100 µm partikkeleiden osuus on selkeästi suurempi.



KUVA 8. Perinteisen sekoituksen skenaarioiden 8 ja 9 sekä nopean sekoituksen skenaarion 10 partikkelikokojakaumat.

JOHTOPÄÄTÖKSET

Jätteettömänä vedenpuhdistusprosessina struviittisaostus oli ekotehokas lähtökohta ammoniumtypen poiston tutkimukseen. Jo esikokeiden ja sittemmin pilotoinnin perusteella havaittiin konkreettisesti suuret ainemäärät, erityisesti magnesiumyhdisteet, prosessin läpiviemiseksi. Pilot-tasolla päästiin reduktioihin 30-52 % 20-80 g/l annosmäärillä magnesiumhydroksidia. Tulossakkojen määrä on huomattava. Prosessia haitanneen fosforihapon rinnakkaisreaktiot esimerkiksi kalsiumin kanssa tulisi jatkossa ratkaista pilot-tasolla toisen injektiosyöttöyksikön avulla. Tällöin myös hapon määrä ja sen välittömät reaktiot olisivat haluttuja lopputuloksen kannalta. Lisäksi struviitin pilotointi toteutettiin ensi kertaa, jolloin analyysimenetelmiä jouduttiin kehittämään. Kehitystyössä kohdattiin myös haasteita pilot-olosuhteista ja vedenlaadun häiritsevistä matriiseista johtuen.

Kokeet antoivat kuitenkin tietoa struviittiprosessin toimivuudesta ja tarvittavasta prosessikehityksestä kiteytymisen varmistamiseksi. Jätteettömien prosessien käyttöönottamiseksi struviittitutkimusta kannattaa jatkaa eri sovellusalueilla.

NOPEAN SEKOITUSTEKNIIKAN PILOTOINTI: ANTIMONIN POISTON TEHOSTAMINEN MAANALAISEN KAIVOKSEN KUIVANAPITOVESISTÄ

Janne Kankkunen

Tässä artikkelissa esitellään kultakaivoksella suoritettujen pilot-kokeiden tuloksia. Kokeissa tutkittiin sekoitustekniikan vaikutusta antimonin saostumiseen sekä kemikaaliannostelun määrään. Julkaisun kuvat ja kaaviot Janne Kankkunen, jos kuvan yhteydessä ei muuta merkintää.

ESISELVITYKSET

Tutkimuksissa käytetyn kultakaivoksen malmi sisälsi antimonia, jota liukeni erityisesti maanalaisenkaivoksen yläosasta. Metallien ja anionien liukoiset pitoisuudet vaihtelivat kaivoksen eri osista otetuissa näytteissä huomattavasti. Suurimmat antimoni- ja arseenipitoisuudet havaittiin suotovedessä S300-tasolla (300 metrin syvyydessä). Liukoisen antimonin pitoisuus kokeita varten otetuissa näytteissä oli suurimmillaan 0,90 mg/l ja arseenin 1,32 mg/l. Antimonipitoisuus laimeni maanalaisen kaivoksen vesialtaalla (MK – allas) melkein kymmenesosaan ollen 0,13 mg/l.

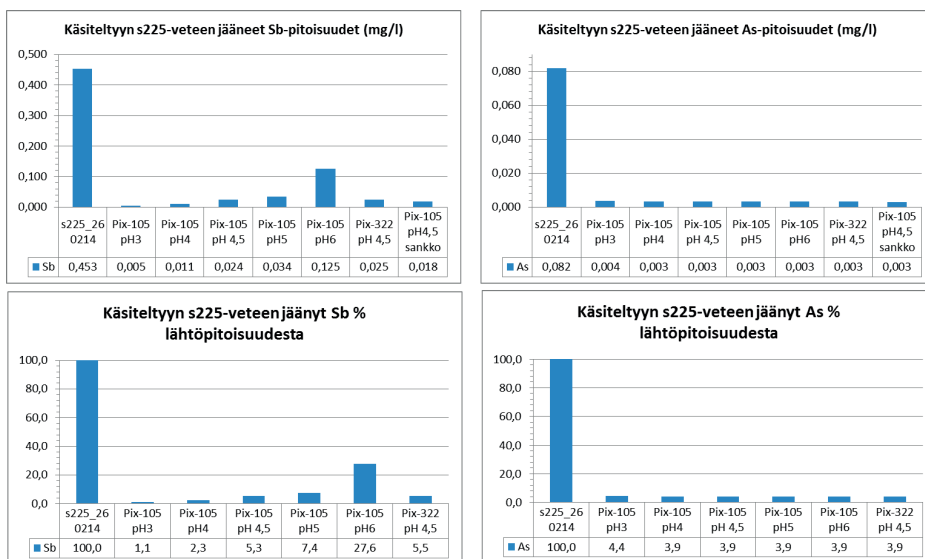
Ennen MK -altaalle pumpausta maanalaisten kuivanapitovesien antimonipitoisuudet olivat 0,26 mg/l ja 0,14 mg/l. Arseeni sitoutui kuivanapitoveden sisältämään kiintoaineseen altaalla syötetyn ferrisulfaatin avulla ollen alle 0,01 mg/l altaan ulos tulevassa vedessä. Anioneista merkittäviä pitoisuuksia esiintyi kloridin sulfaatin ja nitraatin osalta.

Maanalaiset kuivanapitovedet sisälsivät myös muita liukoisia metalleja. Vapaata alumiinia, rautaa ja mangaania ei esiintynyt vesissä merkittäviä määriä. Vesikierron magnesium- ja natriumpitoisuudet alkoivat olla merkittävällä tasolla, molemmat noin 100 mg/l, pitäen osiltaan sulfaattia liukoisessa muodossa.

Kaivoksen pumpaamojen vesien kiintoainepitoisuudet vaihtelivat pääsääntöisesti 50-150 mg/l välillä. Partikkelikokojakaumien mukaan eri kuivanapitovesivirrat olivat partikkelijakaumiltaan yhteneviä. Keskimääräinen partikkelikoko d50 oli 5 µm luokkaa. Kaikki vedet sisälsivät luokan 1-2 µm partikkeleita.

Antimonin oli todettu aikaisemman hankkeen (SEEWAY, Tekes 2013-2015) testeissä kiinnittyvän tehokkaasti ferrisulfaattiin, mutta huomattavasti kaivoksella käytössä olevaa käsittelyä alhaisemmalla pH alueella. Näiden esikokeiden tulostulokset on esitetty kuvassa 1. Tulosten perusteella optimi-pH:n alue on 4,5 ja kyseinen pH-lasku kyettiin saamaan

aikaan ferrisulfaatin (PIX) annostelun avulla. Kyseinen käsittely vaatisi kuitenkin vielä pH:n noston lupa-arvojen tasalle 6-10 ennen ympäristöön laskemista.



KUVA 1. Antimonin ja arseenin poisto JAR-kokeella 225-vedestä Pix-reagenssilla. Koe tehty tuoreella S225-vedellä. Reaktion pH säädetty Pix-annoksella. Metallipitoisuudet on analysoitu Labtiumissa ICP-MS -tekniikalla.

PUHDISTUSTAVOITTEEN ASETTAMINEN

Pilotoinnin lähtökohdiksi todettiin, ettei antimonin määrä ollut oletettavasti vähenemässä MK-vedestä pitoisuuksien ollessa 0,2-0,5 mg/l tasoa. Vettä puhdistettaessa sille olisi tarkoituksen mukaista saada hyötykäyttöä ympäristöön laskemisen sijaan. Esiselvitysten perusteella S300-vesi olisi hyvää porausvettä alhaisen kloridi- ja kiintoainetasen takia. Kuitenkin S300-vesi kontaminoi koko MK-veden liukoisella antimonilla ja arseenilla. Kaaviossa (kuva 2) on havainnollistettu vesivirtoja kokeessa.

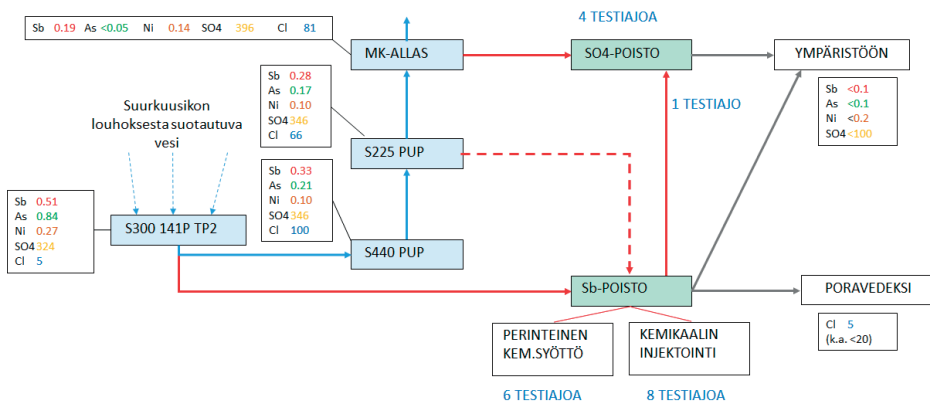
Koeajon tavoitteeksi valittiin puhdistetun maanalaisen kuivanapitoveden hyötykäyttö ja parannettu ympäristökelpoisuus haitta-aineiden alhaisin pitoisuuksin. Käytännössä tämä tarkoitti S300-veden puhdistamista jatkossa maan alla ja veden kierrättämistä porausvesikäyttöön. Injektiosekoitustekniikan käyttämistä pilot-ratkaisuna puolsi maan alle tarvittava kompakti kemikaalin syötön laiterakenne sisältäen allastilan minimoinnin.

PILOTOINNIN TOTEUTTAMINEN

Pilotointi toteutettiin maanalaisen kaivoksen MK-altaan vieressä. Kokeiden tavoitteena oli puhdistaa maanalaisen kaivoksen kuivanapitovesistä antimoni alle 0,1 mg/l tasolle. Lait-

teistona käytettiin perinteistä kemikaalisekoitusyksikköä ja TrumpJet® Flash Mixing-injektiosekoituspilot-laitteistoa, joka on kuvattu tarkemmin osan 1 ensimmäisessä artikkelissa. Tarkoitus oli ajaa pH-askelajoja ja yksi pidempi yhtämittainen testiajo.

MK-kuivatusveden puhdistuksen pilotointiasetus



KUVA 2. Maanalaisen kaivoksen (siniset linjat) ja koeajon (punaiset linjat) vesivirrat havainnollistettuna kaaviona. (Kuva Janne Kankkunen)

Pilotkokeiden lähtövetenä käytettiin S300 141P TP2, kuva 2. Vesi oli kiintoainevapaata ja antimonipitoisuus oli 0,5 mg/l. Tavoitteena oli antimonin saostaminen PIX kemikaalilla, optimi pH 4,5. Perinteisen kemikaalisekoitusyksikön kokeissa käytettiin testivetenä S225:n kiintoainepitoista vettä. Tarkoituksena oli tehostaa mahdollista keraasautusta kiintoaineen avulla.

Perinteinen prosessi (taulukko 1) vietiin läpi kuution IBC-kontissa, jossa oli konttisekoitin. PIX lisättiin konttiin annosteluastialla. Sekoitusaika vaihteli 2-5 minuutin välillä ja PIX lisättiin annoksella 350 ppm (350 mg/l). Ensimmäisessä ajossa SKE1 testattiin PIX:in kykyä laskea pH:ta alaspäin. Ajon toisena lähtövetenä käytettiin 10 % S225-vettä, jonka avulla tarkasteltiin kiintoaineen vaikutusta metallien saostamiseen. pH asettui välille 5.4-5.5. Tulokset jäi liukoista rautaa, joka tarkoitti PIX-kemikaalin reagoimattomuutta ja pientä yliannosta. SKE2-ajoissa tehtiin pH:n lasku väkevällä typpihapolla pH 4-4.5:een. Jäännösrauta sitoutui kokonaisuudessaan S225PUP-veteen (SKE 2.3) pH:n noustessa 4,5:een. Muissa perinteisen sekoituksen ajoissa jäi tulokset liukoista rautaa.

TAULUKKO 1. Perinteisen sekoituskokeiden tulokset SKE 1 ja SKE 2*.

Ajon tunnus	Vesi S300	Vesi S225_PUP	Mixing time min	Precip. time min	c PIX ppm	c HNO ₃ ppm	pH	Sb mg/l	As mg/l	Ni mg/l	S mg/l	Cl mg/l	Fe mg/l
SKE 1.1	100 %		5	16	352		5.46	<0.1	0.04	0.28	331		0.81
SKE 1.2	90 %	10 %	5	25	352		5.42	<0.1	0.03	0.25	327		1.52
SKE 2.1	100 %		2	20	352	44	3.97	<0.1	<0.02	0.29	328	5.5	1.19
SKE 2.2	90 %	10 %	2	20	352	44	3.98	<0.1	<0.02	0.26	335	24	0.75
SKE 2.3		100 %	2	20	352	44	4.54	<0.1	<0.02	0.11	393	190	<0.5

* PIX-käsittelyllä pH:n ollessa 4,0 - 5,5 ja sekoitusajan 2-5 minuuttia. Tulosveden sekoitus aika Mixing time, laskeutumisaika Precip.time, PIX-pitoisuus c PIX, typpihapon pitoisuus c HNO₃, liukoiset metallipitoisuudet vedessä antimonille Sb, arseenille As, nikkelille Ni, rikille S, kloorille Cl ja raudalle Fe. Raakavetenä kaivoksen suotovesi tasolta 300 (S300) ja pumpaamon vesi S225PUP.

Injektiosekoituksella tehtiin kaksi askelkoesarjaa WE1- ja WE3-kokeet. WE4-koe tehtiin optimi-pH:ssa. Tulokset on esitetty taulukossa 2. Ylipaineinjektiossa pilotin päävirtaan 2-2.5 l/s syötettiin injektiosekoitusyksikön kautta 0.5 l/s nk. kantovettä, jossa oli mukana 1:200 laimennettua PIX-kemikaalia (0.1 l/s). WE1-kokeissa pH-alue oli välillä 3,8-5,3 ja WE3:ssa 4,2-6,2. WE3-ajossa nähdään korkeamman pH:n vaikutus liukoisen antimonipitoisuuden kasvuun. WE4-ajossa varmennettiin optimaaliseksi PIX- pitoisuudeksi 260 ppm (260 mg/l) pH:ssa 4,7.

TAULUKKO 2. Injektiosekoitusajojen WE1, WE3 ja WE4 tulokset.*

Scenario	pH	Injec-tion min	Preci-pit. h	Q PIX 1:200 l/s	PIX ppm	Q mai l/s	Q inj l/s	Sb mg/l	As mg/l	Ni mg/l	S mg/l	Cl mg/l	Fe mg/l
WE 1.1	3.8	17	0	0.13	239	2.5	0.5	<0.1	0.11	0.27	347		8.8
	3.7		2					<0.1	<0.02	0.28	345		4.2
	3.6		21					<0.1	<0.02	0.27	342		1.8
WE 1.2	4.0	6	2	0.13	281	2.1	0.5	<0.1	<0.02	0.27	338		0.8
	3.9		21					<0.1	<0.02	0.27	341	6.1	<0.5
WE 1.3	5.3	3	2	0.10	295	2	0.5	<0.1	<0.02	0.27	336		0.7
WE 3.1	4.3	8	0	0.11	261	2	0.5	<0.1	0.11	0.30	346		6.9
	4.2		15					<0.1	<0.02	0.30	347	6.2	<0.5
WE 3.2	5.4	5	0	0.09	211	2	0.5	0.14	0.08	0.31	348		3.5
	5.4							<0.1	<0.02	0.30	353	6	<0.5
WE 3.3	6.2	5	0	0.05	122	2	0.5	0.31	0.04	0.30	338		0.9
	6.2		0.5					0.20	<0.02	0.30	339	6.1	<0.5
WE 4	4.7	12	0	0.11	261	2	0.5	<0.1	0.05	0.31	350		2.7

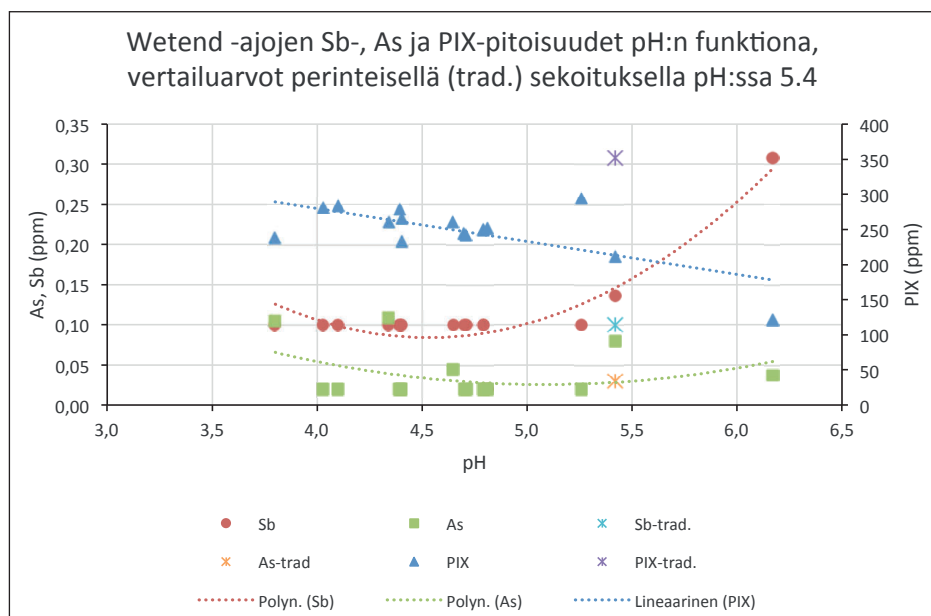
* PIX-käsittelyllä pH:n ollessa 3,8-6,2 ja ajon pituuden 5-17 minuuttia. Tulosveden laskeutumisaika Precipit. h, pilot -laitteiston virtaama Q main, injektiovirta Q inj, kemikaalinsyöttövirtaama Q PIX, liukoiset metallipitoisuudet vedessä antimonille Sb, arseenille As, nikkelille Ni, rikille S, kloorille Cl ja raudalle Fe.

Askelkokeiden jälkeen tehtiin jatkuvatoiminen ajo injektiosekoitusyksiköllä. Ajon pituutta rajasi syöttösäiliönä toimineen tankin tilavuus 10 m³. Käytännössä ajoaika jäi 45 minuuttiin johtuen kuljetuksen kyvystä tuoda ¾-tankillinen vettä kerrallaan maan alta kokeisiin. Jatkuvatoimisen kokeen tulokset on esitetty taulukossa 3. Tulosten perusteella nähdään prosessin toimivan optimaalisesti. Liukoisten metallien (Sb, As) pitoisuudet pysyvät alhaisina ja jäännösrautaa ei jää liukoiseen muotoon.

TAULUKKO 3. Jatkuvan injektiosekoitusajon WE5:n tulokset. *

Scenario	pH	Injection min	Q PIX 1:200 l/s	PIX ppm	Q main l/s	Q inj l/s	Sb mg/l	As mg/l	Ni mg/l	S mg/l	Cl mg/l	Fe mg/l
WE	4.8	45	0.11	250	2	0.5	<0.1	<0.02	0.29	346	5.9	<0.5
WE 5.2	4.8		0.11	250	2	0.5	<0.1	<0.02	0.29	345	5.9	<0.5
WE 5.3	4.8		0.11	252	2	0.5	<0.1	<0.02	0.29	350	6	<0.5
WE 5.4	4.7		0.10	245	2	0.5	<0.1	<0.02	0.29	346	5.9	<0.5
WE 5.5	4.7		0.10	243	2	0.5	<0.1	<0.02	0.29	348	5.9	<0.5
WE 5.6	4.4		0.11	266	2	0.5	<0.1	<0.02	0.29	344	5.8	<0.5
WE 5.7	4.4		0.10	234	2	0.5	<0.1	<0.02	0.30	353	5.9	<0.5
WE 5.8	4.4		0.12	279	2	0.5	<0.1	<0.02	0.30	356	5.8	<0.5
WE 5.9	4.1		0.12	284	2	0.5	<0.1	<0.02	0.30	365	5.9	<0.5

* PIX-käsittelyllä pH:n ollessa 4.8-4.1 ja ajan 45 minuuttia. Näytteet WE 5.1 - WE 5.9 otettu noin 5 minuutin välein. Pilot -laitteiston virtaama Q main, injektiovirta Q inj, kemikaalinsyöttövirtaama Q PIX, liukoiset metallipitoisuudet (mg/l) vedessä antimonille Sb, arseenille As, nikkelille Ni, rikille S, kloorille Cl ja raudalle Fe.



KUVA 3. Kooste injektiosekoitusajojen WE1, 3, 4 ja 5 tuloksista verrattuna perinteiseen sekoitukseen PIX-annoksella 350 ppm.

JOHTOPÄÄTÖKSET

Injektio- ja perinteisellä sekoituksella saavutettiin hyvät antimonin poistotulokset. Jäännösantimonin pitoisuudet olivat molemmilla menetelmillä alle 0.1 mg/l. Ylipaineinjektiolla kemikaalin toimivuus oli tehokkaampaa; pH-yksikön suurempi muutos (pH 4.5 vs. pH 5.5) saavutettiin 90 ppm (29 %) pienemmällä määrällä PIX-kemikaalia ja ilman happolisäystä.

Injektiosekoitus mahdollistaa yksinkertaisen antimonin poistoprosessin, missä PIX-kemikaalilisäyksellä saadaan antimoni saostettua ja tarvittaessa pH palautettua takaisin 7-8 alueelle esimerkiksi kalkkimaidon avulla. pH:n hallinta on helppoa injektion välittömän pH-vasteen perusteella. Ns. prosessin ”häntäminen”, eli pH:n hidas asteittainen muuttuminen vielä reaktion jälkeen, jää pois. Seuraava askel testaukseen tapahtuisi kiinnittämällä injektiosekoitusyksikkö tuotantomittakaavan linjastoon ja ajamalla täyden mittakaavan testiajot antimonin poistoon.

NOPEALLA SEKOITUSTEKNIIKALLA TEHOSTETTU METALLIEN KALSIUM-KARBONAATTISAOSTUS

Noora Haatanen, Juhani Turunen

Paperinvalmistuksessa käytetään raaka-ainekustannusten laskemiseksi erilaisia täyteaineita. Yleisesti käytetty täyteaine on saostunut kalsiumkarbonaatti (Precipitated Calcium Carbonate, PCC), ja sen valmistus on tapahtunut perinteisesti erillisessä laitoksessa paperitehtaan vierellä. Wetend Technologies Oy:n In Line PCC™ -menetelmä on yhdistänyt täyteaineen valmistuksen ja nopean sekoituksen ja on muuttanut paperikoneen alkupään prosessia merkittävästi (Hubbe et al. 2018). Käyttökustannussäästöjen lisäksi uuden menetelmän on todettu käytännössä myös puhdistavan prosessivettä. Reaktio on hyvin intensiivinen ja kiteytyessään saostunut kalsiumkarbonaatti sitoo itseensä myös häiriöaineita prosessivirrasta. Kiteytymisreaktion puhdistavaa vaikutusta päätettiin testata myös kaivosvesien puhdistamiseen.

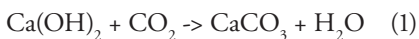
Kokeissa testattiin kaivosvesien haitallisten metallien, kuten arseenin, nikkelin ja antimonin poiston tehostamista saostamalla niitä In Line PCC™ -tekniikalla. Yleensä kaivosten jätevesiä puhdistetaan metalleista käyttämällä saostuskemikaaleja, jotka lisäävät puhdistettuun veteen muita haitta-aineita ja joiden saostumisprosessi vaatii suuria altaita. Kokeissa testattavalla karbonointimenetelmällä saostuminen pyritään saamaan tapahtumaan välittömästi, jolloin syntyvä sakka voitaisiin suodattaa puhdistetusta vedestä ja yksikköprosessit pysyisivät suhteellisen pieninä ja investointi- ja käyttökustannukset alempana. Hiilidioksidin hyötykäyttöön perustuva saostus ei myöskään toisi puhdistettuun veteen haitta-aineita.

ANTIMONIN LÄHTEET JA HAITAT KAIVOKSELLA

Antimoni on arseenin tavoin myrkyllinen ja ympäristölle haitallinen puolimetalli. Sitä esiintyy yleisesti sulfidimineraalien yhteydessä. Antimonia päätyy ympäristöön mm. kaivos-toiminnan ja luonnollisen rapautumisen yhteydessä. (Amarasiriwardena et al. 2011, He et al. 2018) Antimonia kertyy kaivosvesiin hyvin paikallisesti ja riippuen esiintymän sijainnista. Sen käsittelyyn tarvitaan helposti liikuteltavissa oleva kompakti käsittelymenetelmä, jolla vesi voitaisiin jatkossa puhdistaa lähellä esiintymispistettä tai jopa jo maan alla ja näin ollen kontaminoimatta suurempia vesivirtoja ja kierrättää vesi ympäristöön tai hyötykäyttöön. Mikäli arseeni- ja antimonipitoisuutta saataisiin laskettua, sopisi kyseinen vesijae alhaisen kloridi- ja kiintoainetasen vuoksi myös mm. porausvedeksi.

NOPEAN SAOSTUMISEN PUHDISTAVA VAIKUTUS

Puhdistusreaktio perustuu kalsiumin ja hiilidioksidin muodostaman kalsiumkarbonaatin kemialliseen saostumiseen haitallisten metallien kanssa. Kalsiumkarbonaattikiteiden muodostumisen reaktio (1) on esitetty alla. (Gaudreault et al. 2009)



Kiteytymisreaktion puhdistava vaikutus on todettu käytännössä, mutta sen aiheuttamaa mekanismia ei ole yksiselitteisesti osoitettu. Kalsiumkarbonaattikiteiden epäpuhtauksien sitomisvaihtoehdoiksi on tunnistettu mm. seuraavia reaktioita sekä niiden mahdollisia yhdistelmiä (Beckmann 2013):

- Adsorptio (tosin kiteen ominaispinta-ala ei ole riittävä sitomaan tätä määrää, joten voi selittää vain osin)
- Epäpuhtaus korvaa kalsiumin kidehilassa
- Mekaaninen sitominen; eli epäpuhtaus jää kiteen sisään ”loukkuun” tai toimii ns. siemenkiteenä

MATERIAALIT JA MENETELMÄT

Kokeet suoritettiin Kuitulaboratorion injektiosekoitusta simuloivalla laboratoriomittakaavan sekoitusreaktorilla, Flash Mixing Reactor (kuva 1).



KUVA 1. Flash Mixing Reactor -sekoitusreaktori. (Kuvat Olavi Imppolo)

Kokeet aloitettiin kaksivaiheisella testillä. Ensimmäinen vaihe oli kalsiumhydroksidisäostus, jota seurasi pH:n säätö karbonointi- eli hiilidioksidikäsitteilyllä. Vaiheittaisen annostelun jälkeen siirryttiin testaamaan menetelmän toimivuutta yksivaiheisessa testissä, jossa edellä mainitut reaktiot tapahtuvat samanaikaisesti. Tämän lisäksi tutkittiin useissa esikokeissa olosuhteiden, kuten sekoitusnopeuden, pH:n ja kalsiumhydroksidin annostelumäärän vaikutusta reaktioon. Lisäksi kokeiden yhteydessä suoritettiin kalsiumkarbonaattikiteytyksen rinnalle vertailukoepiste perinteisellä ferrisulfaattisaostuksella. Tulokset-osiossa esitellään kalsiumkarbonaattisaostuskokeiden toukokuussa 2018 suoritettujen testien sekä kesällä 2017 suoritettujen vertailukoeajojen tulokset.

Kokeissa käytettiin maanalaisen kaivoksen antimoni-, nikkeli- ja arseenipitoista kiviainepitoisuutta. Näytevesien antimonipitoisuus vaihteli näyte-erän mukaan 130 / 580 µg/l.

Sekoitusreaktorin sekoitusnopeus oli 4 000 rpm ja sekoitusaika 2 sekuntia. Nopeaa sekoitusta edelsi ja seurasi 2 sekunnin hitaan sekoituksen vaiheet, joissa sekoitusnopeus oli 100 rpm. Näytteen annettiin laskeutua reaktorissa sekoituksen jälkeen 5 minuuttia. Koeajosta kerättiin tietoa prosessiolosuhteista (pH, paine, lämpötila ja sähkönjohtavuus) dataloggerilla 100 mS näytteenottotaajuudella.

Optimi pH-alue kalsiumkarbonaatin kiteytymisen mukaan on 7-8. Kalsiumhydroksidi annosteltiin liuoksena, jonka pitoisuus oli 30 g CaO/l. Kalsiumhydroksidin pitoisuus eri koepisteissä oli 0,25; 0,5; 1 ja 3 g CaO/ l.

Metallimääritykset tehtiin NexION 350D ICP-MS -spektrometrillä.

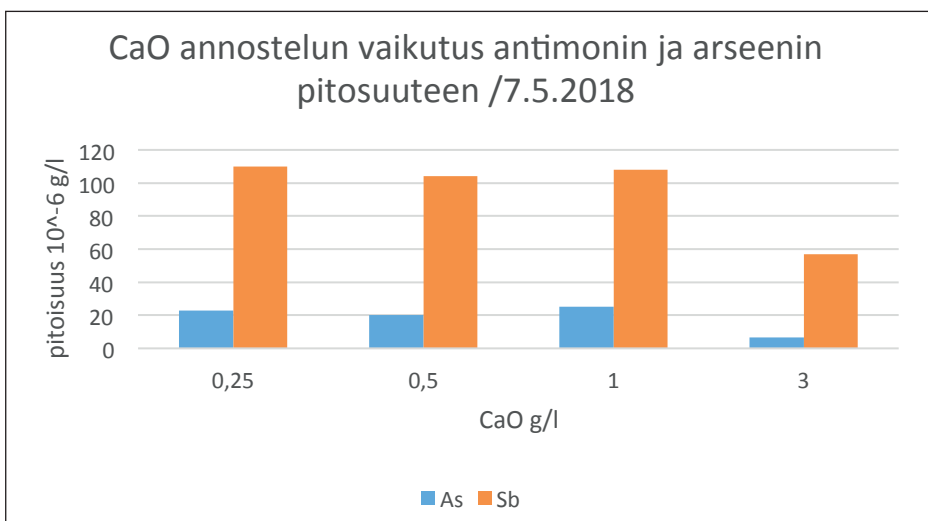
TULOKSET

KALSIUMKARBONAATTISAOSTUS

Tulosten mukaan kalsiumhydroksidin annostelumäärän nostamisella saatiin parannettua reduktioita. Kalkkiannostelun vaikutus käsitellyn näytteen antimoni- ja arseenipitoisuu-teen on esitetty kuvassa 2. Paras tulos saavutettiin 3 g CaO/ l annostelulla, jolla antimonin reduktio oli 59%, arseenin (As) 88% ja nikkelin (Ni) 84%. Tulokset on koottu taulukkoon 1. Reduktioit olivat hieman aikaisempia esikokeita matalammat, joissa saavutettiin jopa 100% reduktiota samalla kalkkiannostelulla arseenin ja nikkelin osalta. Tämä johtui oletettavasti lähtövesinäytteen korkeammasta metallipitoisuudesta esikokeissa (580 µg Sb /l) verrattuna kyseisiin kokeisiin (133 µg Sb /l).

TAULUKKO 1. Karbonointikoeajon 2 tulokset.

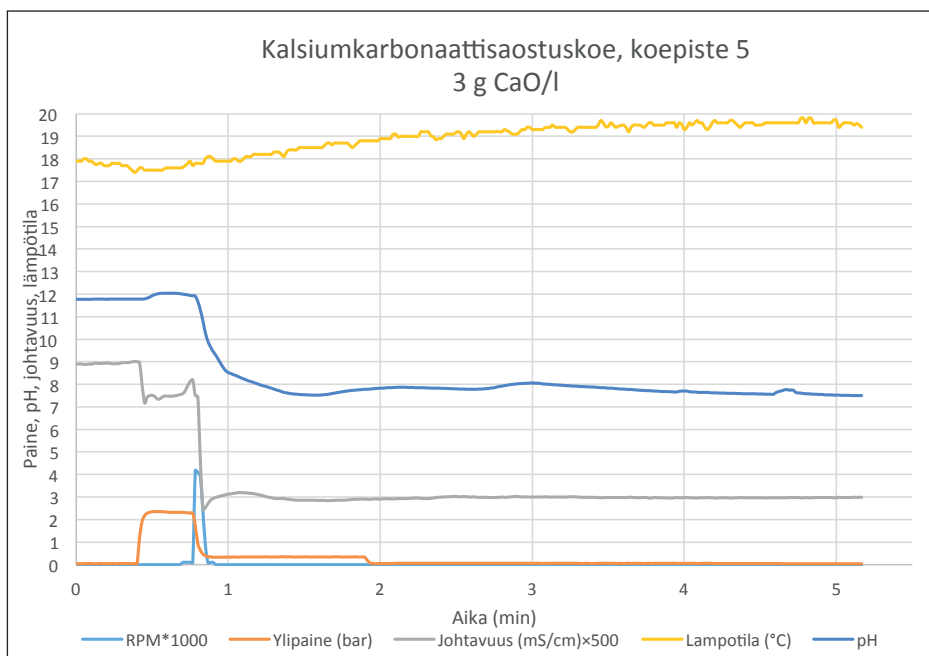
Koepiste	g CaO/ L näytettä	pH	Sb µg/l	Sb red. %	As µg/l	As red. %	Ni µg/l	Ni red. %
Lähtövesi (ei suod)			133		663		109	
Lähtövesi (suod)			140		56		98	
KP 1	1	7,1	108	23	25	55	41	58
KP 2	1	6,8	117	16	36	36	63	36
KP 3	1	6,9	112	20	32	43	55	44
KP 4	3	7,17	65	54	12	79	23	76
KP 5	3	7,5	57	59	7	88	15	84
KP 6	0,5	7,5	104	26	20	63	47	51
KP 7	0,25	7,5	110	21	23	58	64	35



KUVA 2. Kalkkiannostelun vaikutus antimonin ja arseenin pitoisuuteen.

Reaktiossa pH:n säätö on erityisen kriittinen. Jos hiilidioksidia annostellaan liikaa, laskee pH liian alas, jolloin syntynyt kalsiumkarbonaattisakka alkaa liueta ja samalla metallit liukenevat takaisin veteen. Kuvassa 3 on karbonaattorin databloggerin keräämää dataa prosessiolosuhteista kokeessa 5, jossa kalkkiannostelu oli 3 g CaO/l ja loppu-pH halutulla tasolla 7,5-8.

Kokeissa todettiin pH:n säädön olevan helpompaa kalsiumhydroksidilla (eli sammutettu kalkki) kuin kalsiumoksidilla. Myös kalkkikiven ominaisuuksien kuten kalkkikiviesiintymän, polton ja sammutuksen laadulla todettiin olevan merkitystä. Reaktiivisella kalsiumhydroksidilla sekä pH:n että johtokykyvaste ovat nopeammat ja vakaammat, mikä on nopeisiin reaktioihin ja pieniin yksikköprosesseihin perustuvassa reaktiossa tärkeää. Karbonoinnin jälkeen pH pyrkii nousemaan, joka kertoo käytetyn kalsiumoksidin/hydroksidin liukenemisestä. Yksi kalsiumkarbonaattisaostus menetelmän eduista on, että reaktion loppu-pH jää lähes neutraalille tasolle eikä näin ollen vaadi enää seuraavaa kemikaalikäsittelyä pH:n säätämiseksi.



KUVA 3. Karbonaattorin databloggerin tiedot koepisteestä 5, jossa CaO-annostelu 3g/l ja loppu-pH 7,5.

VERTAILUKOEPISTE PERINTEISELLÄ FERRISULFAATTISAOSTUKSELLA

Tulokset vertailukoepisteestä perinteisellä ferrisulfaattisaostuksella on esitetty taulukossa 2. Nopealla sekoituksella ferrisulfaattikäsittelyssä tarvittava kemikaalimäärä on noin 30% pienempi perinteiseen sekoitukseen verrattuna. Arseenin ja antimonin reduktiot ovat kalsiumkarbonaattikiteytyksen kanssa samalla tasolla (ks. taulukko 2).

TAULUKKO 2. Ferrisulfaattikoeajon tulokset.

	PIX* ml	Sb μ	Sb red. %	As μ	As red. %
Lähtövesi		580		1 340	
KP 7	660	110	81	2	100
KP 8	1000	60	90	40	97
KP 9	800	60	90	2	100
KP 10	800	5	91	2	100

*PIX; ferrisulfaatti

JOHTOPÄÄTÖKSET JA JATKOTOIMENPITEET

Kokeet ovat alustavasti osoittaneet, että menetelmä soveltuu haitallisten metallien sitomiseen. Korkeammalla kalsiumhydroksidin annostelulla saavutettiin oletetusti parhaat reduktiot, mutta tämä lisää kemikaalikustannuksia. Kalkkiannostelu 3 g CaO /litra käsiteltävää vettä tarkoittaa 100 m³/h vesivirtaamalla 300 kg CaO/h. Vuositasolla 0,7 M m³ /a virtaamalla käsiteltävää vettä kalsiumoksidin määrä nousee 2 000 tonniin. Kalsiumoksidi on verrattain halpa kemikaali ja sitä on useilla kaivoksilla helposti saatavilla, mutta annostelumäärä on vielä melko korkea.

Prosessissa käytettävä hiilidioksidi on mahdollista ottaa talteen kaivoksen lämpölaitoksen savukaasuista ympäristöystävällisellä veteen perustuvalla prosessilla. Tällä tekniikalla pystytään hiilidioksidia erottamaan mm. savukaasuista keskiuudessa mittakaavassa yksinkertaisesti ja kustannustehokkaasti. Kyseistä menetelmää on kuvattu tarkemmin osassa 2 *Vesikiertoon perustuva hiilidioksidin talteenottomenetelmä*.

Kyseisellä laboratoriomittakaavan sekoituslaitteistolla hiilidioksidin tarkka annostelu pienissä määrin on haastavaa ja tulee vaatimaan vielä menetelmäkehitystä. Isommassa pilot- ja tuotantomittakaavassa pienten kalsiumhydroksidi- ja hiilidioksidimäärien annostelu on tarkempaa. Eräänä jatkotoimenpide-ehdotuksena onkin toistaa kyseinen koetilanne pilot-mittakaavassa. Myös syntyvän kalsiumkarbonaatti-haittametallisakan käsittelyllä ja loppusijoituksella on iso merkitys kokonaisuuden kannalta. Kalsiumkarbonaattikiteiden pintaan kiinnittyneet myrkylliset metallit alkavat liueta takaisin ympäristöön pH:n muuttuessa epäedulliseksi. Jatkotutkimuksissa tulisi mm. pohtia voidaanko haittametallit eristää kiteisiin sidottuna takaisin maankuoren sisään ilman vaaraa metallien liukenemisesta. Liukoisuustesteihin tarvittavia sakkamääriä on mahdollista tuottaa pilot-mittakaavassa. Lisäksi on huomioitava, että kaivostäyttönä tämä jälkisijoitusmenetelmä kuitenkin vaatii erityisiä lujuusominaisuuksia, jotka tulisi myös selvittää tarkemmin.

LÄHTEET

Amarasiriwardena, D., Wub F. Antimony: Emerging toxic contaminant in the environment. *Microchemical Journal*, 2011, 97, s. 1-3.

Beckmann, W. 2013. *Crystallization: Basic Concepts and Industrial Applications*. Wiley 2013.

Gaudreault, R., Di Cesare, N., Weitz, D., van de Ven, T. Flocculation kinetics of precipitated calcium carbonate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 340, s. 56-65.

He, M., Wang, N., Long, X., Zhang, C., Ma, C., Zhong, Q., Wang, A., Wang, Y., Pervaiz, A., Shan, J. 2018. Antimony speciation in the environment: Recent advances in understanding the biogeochemical processes and ecological effects. *Journal of Environmental Sciences*, Available online 14 June 2018.

Hubbe, M., Rosencrance, S. 2018. *Advanced Papermaking Wet End Chemistry Application Technologies*; 9 Mineral fillers; 9.6 Recent advances in application technologies. TAPPI press 2018.

OSA 2:

TALTEENOTETUN HIILIDIOKSIDIN SOVELLUSKOHTEET

HIILIDIOKSIDIN HYÖDYNTÄMINEN VAAHDOTUSRIKASTUKSESSA

Teijo Linnanen

Eräänä iFORMINE-hankkeen tutkimuskohteena oli hyödyntää Xamk:n patentoimaa ja CarbonReUse Finland Oy:n kaupallistamaa uudenlaista hiilidioksidin talteenottomenetelmää ja kierrättää kaivoksen lämpölaitoksen savukaasuista talteen otettu hiilidioksidi kaivoksen vaahdotusrikastukseen sulfaattipäästöjen pienentämiseksi sekä mineraalisaannin parantamiseksi. Uusi ympäristöystävällinen hiilidioksidin talteenottomenetelmä perustuu vesipesuun eikä käytä lainkaan kemikaaleja.

Kaivoksissa hyödynnetään yleisesti kipsisaostusta malmimineraaleista veteen liuenneiden sulfaattien ja metallien poistossa. Kaivosten kipsisaostusaltat ovat pinta-alaltaan ja vesimäärältään suuria, koska niissä kipsin laskeutuminen ja sedimentoituminen sekä veden kirkastuminen vaativat aikaa. Vuosittain kaivosten sulfaattia sisältävien vesien neutralointeihin ja kipsiksi saostamisiin tarvitaan raaka-aineeksi suuria määriä kalkkia.

Suomessa yleisesti kaivosten rikastamoissa mineraaleina hyödynnettyjen sulfidimalmien hapettumisen vähentämisellä on mahdollista laskea veteen liuenneiden sulfaattien muodostumista jo niiden alkulähteillä. Itsessään niukkaliukoisten sulfidimalmien hapettumista on mahdollista vähentää mm. käyttämällä sen jauhatuksessa ja vaahdotuksessa inerttiä (ei mineraalia hapettavaa) kaasua, esimerkiksi hiilidioksidia. Vastaavasti sulfidimalmien hapettuminen ilmaa käytettäessä taas edistää rikastusprosessissa käytetyn veden pH:n laskua ja mineraalien liukoisuutta siihen sulfaatteina, mikä on sekä mineraalin saannin että veden puhdistustarpeen kannalta epäedullista. (Mortneson et al. 1960)

Osana iFORMINE-hanketta tutkittiin hiilidioksidin käytön vaikutusta itse rikastusprosessin toimintaan sekä sen vesipäästöihin. Vaahdotusrikastusten koejärjestelyt ja tulokset sekä hiilidioksidin talteenotto-prosessin ja kulutuksen tarkempi tarkastelu on esitetty seuraavassa kahdessa artikkelissa.

LÄHTEET

Mortenson, M., Ljøkjell, P. 1960. A preliminary Note on Carbon Dioxide in Flotation, DET KONGELIGE NORSKE VIDENSKABERS SELSKABS FORHANDLINGEN BIND 33 1960 Nr 12.

VAAHDOTUSRIKASTUSKOKEET HIILIDIOKSIDILLA

Teijo Linnanen, Antti Taskinen, Noora Haatanen

Vaahdotusrikastuskokeiden tavoitteena oli selvittää kultakaivoksen jauhetulla malmilla hiilidioksidin käytön vaikutuksia rikastusprosessiin, kullan saantiin sekä veteen mineraaleista liuenneiden aineiden määriin suhteessa ilmavaahdotukseen.

MATERIAALIT JA MENETELMÄT

MALMINÄYTE

Rikastuskokeiden syötemateriaalina käytettiin kultakaivoksen sulfidimineraaleja sisältävää malminäytettä (30 kg erä). Malminäyte murskattiin hienorakeiseksi murskeeksi jauhatusta ja rikastustutkimuksia varten ja sen alkuainekoostumus analysoitiin. Kulta analysoitiin Pb–Fire Assay -menetelmän ja liekkiatomiabsorptiospektrometrian (FAAS) yhdistelmällä. Kokonaisriikki- ja kokonaishiilipitoisuudet määritettiin polttotekniikalla ja IR-detektioinnilla (Eltra) ja kokonaiskoostumus, noin 40 alkuainetta, röntgenfluoresenssispektrometrisesti (XRF).

PROSESSIVESINÄYTE

Prosessivesinäytteet otettiin rikastuskokeiden päätteeksi kokeiden jäänöslietteestä erottamalla rikastushiekka ja prosessivesi toisistaan 45 µm vakuumisuodataimella. Näytteet suodatettiin 0,45 µm suodattimella, ja tarvittavat näytteet kestävästiin tyyppihapolla. Prosessivesinäytteistä määritettiin kokonaisriikin, sulfaatin, magnesiumin, kaliumin, kuparin, raudan ja arseenin kokonaispitoisuudet ja liukoiset pitoisuudet sekä orgaaninen aines (TOC, total organic carbon). TOC määritettiin TOC-analysaattorilla TC-IC menetelmällä. Sulfaatti määritettiin ionikromatografisesti. Alkuaineet määritettiin ICP-MS menetelmällä.

MURSKAUS

Rikastuskokeissa käytetty malminäyte murskattiin hienouteen 100 % < 1,5 mm suljetussa murskauspiirissä, joka koostui kahdesta peräkkäisestä leukamurskaimesta, valssimurskaimesta ja 1,5 mm silmäkoon Sweco-seulasta. Murske homogenisoitiin ja ositettiin 1,5 kg näyte-eriin käyttämällä kahtiointilaitetta ja pyörivää pullojakolaitetta (Retsch PT 100). Murskatut näytteet säilytettiin pakastimessa jauhatusta ja rikastustutkimuksia varten.

Rikastuskokeiden lietenäytteet suodatettiin ja suodinkakut kuivattiin lämpölevyllä lämpölampujen alla 90 °C:ssa. Malminäytteistä ja rikastustuotteista erotettiin edustavat osanäytteet pullojakolaitteella (Retsch PT 100) kemiallisia analyysejä varten.

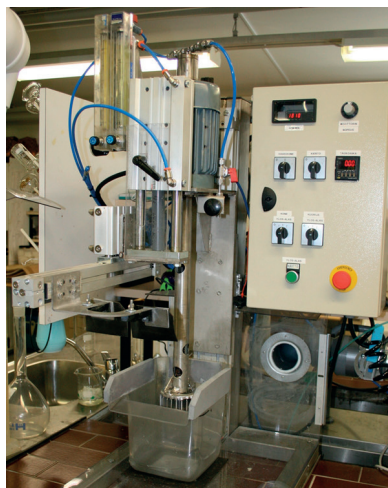
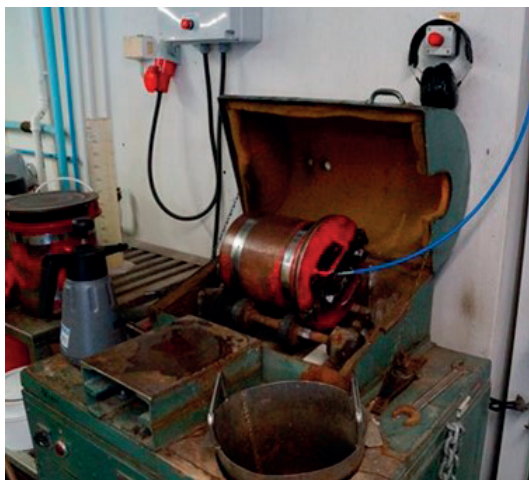
JAUHATUS

Murskatut malminäytteet jauhettiin märkänä käyttäen laboratoriokuulamylyä (kuva 1). Sekä myllyjen rungot että jauhinkappaleet (kuulat) oli valmistettu hiiliteräksestä. Lietetiheys jauhatuksessa oli 62,5 % (0,9 litraa vettä ja 1,5 kg kiintoainetta). Jauhatusilmakehänä oli ilma tai CO₂. Hiilidioksidin tarkoituksena oli ehkäistä malmin sisältämien sulfidim mineraalien, erityisesti rikki- ja arseenikiisun hapettumista jauhatuksen aikana. Hiilidioksidiatmosfääri luotiin syöttämällä myllyyn hiilidioksidia kaasupullosta myllyn kannessa olevan reiän kautta 5 min ajan 5 l/min virtausnopeudella. Tämän jälkeen reikä suljettiin tiiviisti korkilla ja jauhatusta aloitettiin. Jauhatusessa käytetty vesijohtovesi hiilihapotettiin ennen kokeita, kunnes veden happipitoisuus oli noin 0,2 mg/l.

Jauhatushienous kaikissa rikastuskokeissa oli 80 % < 78 µm ja sen saavuttamiseksi alle 1,5 mm partikkelikokoon murskattua 1,5 kg näyte-erää oli jauhettava 60 min. Malminäytteen rikastus aloitettiin välittömästi jauhatuksen jälkeen sulfidimineraalien hapettumisen minimoimiseksi.

VAAHDOTUS

Vaahdotuskokeet tehtiin Outotec GTK LabCell -laboratoriovaahdotuskoneen tyyppiselä koneella, joissa oli automaattiset vaahdonkuorijat (Kuva 1). Jauhatuksen jälkeen liete siirrettiin myllystä vaahdotuskennoon ja se täytettiin vastaavalla vedellä, jota oli käytetty jauhatusessa. Lietetiheys vaahdotuksen alussa oli n. 35 %. 1,5 kg näyte-erän vaahdotuksessa käytettiin 4 l muovista vaahdotuskennoa.



KUVA 1. Vasemmalla; kuulamyly, jossa malmikoe-erien jauhatukset tehtiin. Oikealla; laboratoriovaahdotuskenno, jossa mineraalin vaahdotusrikastuskokeet tehtiin. (Kuvat Teijo Linnanen)

Vaahdotuskaasuna käytettiin ilmaa, hiilidioksidia tai niiden seosta. Vaahdotuskaasun/-kaasuseoksen virtausnopeus oli 3 l/min. Kaikissa vaahdotuksissa käytettiin sekointinta (roottori-staattoriyhdistelmää), jonka roottorin halkaisija oli 45 mm. Vaahdotuskoneen roottorin pyörimisnopeudeksi säädettiin 1800 rpm ja automaattisen vaahdonkuorijan taukoajaksi 1,5 s.

Vaahdotusten aikana mitattiin lietteen pH:ta, redox-potentiaalia, liuenneen hapen pitoisuutta ja lämpötilaa suoraan vaahdotuskennosta. Redox-potentiaalin mittaamiseen käytettiin platinaelektrodia, vertailuelektrodina toimi kylläinen kalomelielektrodi (SCE).

Vaahdotuskokeissa vaahdotteena käytetty metyyli-isobutyrylikarbinoli (MIBC) annosteltiin lietteeseen sellaisenaan, laimentamattomana. Kiinteät vaahdotuskemikaalit liuotettiin veteen ennen annostelua: kokoojana käytetty kaliumammyliksantaatti (PAX) 10 g/l vesiliuoksena ja aktivoijana käytetty kuparisulfaatti ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) 50 g/l vesiliuoksena. PAX-liuos valmistettiin juuri ennen vaahdotuskoetta.

VAAHDOTUSRIKASTUSKOEIDEN KOEJÄRJESTELY

Rikastuskokeet suoritettiin Geologian tutkimuskeskuksen (GTK) Mineraalitekniikka ja materiaalit -yksikössä Outokummussa (GTK Mintec). Vaahdotuskokeiden oleellimmat muuttujat on esitetty taulukossa 1.

TAULUKKO 1. Vaahdotuskokeiden keskeisiä muuttujia.

Koe	Jauhatus-atmosfääri	Vaahdotuskaasu	Vaahdotusaika (min) ^a	Vaahdotuskemikaalit /g/t		
				CuSO_4 ^b	PAX	MIBC
1	Ilma	Ilma	11 + 19	–	200	90
2	CO_2	CO_2	11 + 25	–	200	90
3	Ilma	Ilma	11 + 27	250	200	90
4	CO_2	CO_2 + ilma ^c	11 + 27	–	100	90
5	CO_2	CO_2	11 + 27	250	200	90

^a Vaahdotusaika muotoa X + Y, missä X viittaa hiilivaahdotuksen ja Y sulfidivaahdotuksen keston.

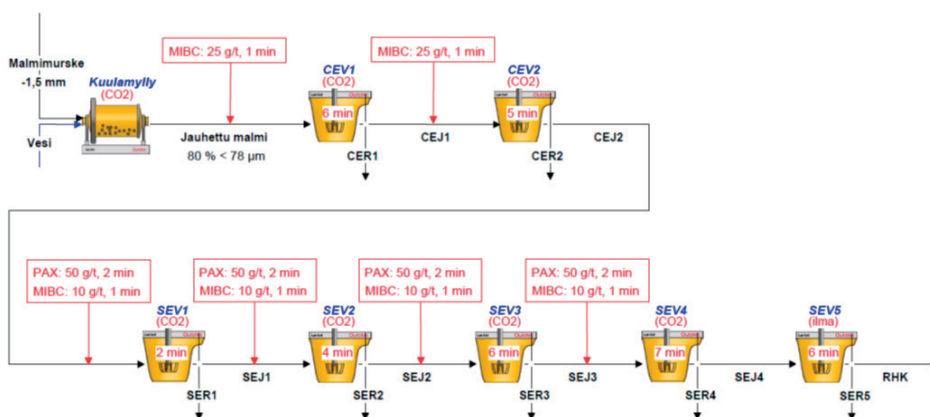
^b Kuparisulfaatti lisättiin jauhatukseen.

^c Vaahdotuskaasu hiilivaahdotuksessa CO_2 , sulfidivaahdotuksessa CO_2 :n ja ilman seos (4:1).

Vaahdotuskokeissa tutkittiin etupäässä hiilidioksidin käytön vaikutusta rikastustuloksiin, mutta myös kuparisulfaatin ja PAX-kemikaalin annostuksen vaikutusta tarkasteltiin. Rikastusprosessista tarkkailtiin erityisesti kylläisyyden, arseenin ja rikin vaahdotusnopeutta sekä saantia ja pitoisuutta rikasteissa. Kokeissa 1 ja 2 ei käytetty kuparisulfaattia sulfidimembraalien aktivoijana, jotta hiilidioksidin vaikutukset olisi saatu selkeämmin esille. Kokeen

2 tulosten perusteella päätettiin kokeessa 4 hyödyntää hieman ilmaa hiilidioksidikaasuun sekoitettuna kokoojakemikaalina käytetyn ksantaatin reaktiivisuuden lisäämiseksi. Kokeissa 3 ja 5 tutkittiin hiilidioksidin vaikutusta rikastustuloksiin kuparisulfaatin läsnäollessa.

Vaahdotus toteutettiin kaksivaiheisena. Malmilietteelle tehtiin ensiksi grafiitin esivaahdotus (hiiliesivaahdotus CEV 1–2), jota seurasi sulfidiesivaahdotus (SEV 1–5). Sulfidiesivaahdotuksen tavoitteena oli saada talteen kultaa sisältävät mineraalit (etupäässä arseenikiisu ja rikkikiisu) mahdollisimman täydellisesti. Jokaista vaahdotusvaihetta edelsi valmennusvaihe, jonka aikana lietteeseen lisättiin vaahdotuskemikaaleja ja sitä sekoitettiin. Hiilivaahdotuksia edelsi 1 minuutin valmennus, jonka alussa lietteeseen lisättiin MIBC-vaahdotetta. Hiilivaahdotuksessa ei käytetty kokoojaa. Sulfidivaahdotusvaiheita ennen lietteeseen lisättiin PAX-kokoojaa (2 min valmennus) ja MIBC:tä (1 min valmennus). Kokeen 2 virtauskaavio on esitetty kuvassa 2.



KUVA 2. Kokeen 2 virtauskaavio. Ylempi rivi kuvaa jauhatusta ja hiilivaahdotusta, alempi rivi sulfidivaahdotusta. Vaahdotusajat on merkitty vaahdotuskennoihin, jauhatusatmosfääri ja vaahdotuskaasu myllyn ja kennojen päälle sulkujen sisään. Käytetyt kemikaalit annostuksineen ja valmennusainekoineen on myös esitetty. EV = esivaahdotus, ER = esirikaste, EJ = esijäte, RHK = rikastushiekka. (Kuva Antti Taskinen)

Hiilidioksidivaahdotuskokeissa 2 ja 5 malmin hapettuminen pyrittiin pitämään mahdollisimman alhaisena ja vaahdotuskaasuna käytettiin hiilidioksidia. Molempien hiilidioksidivaahdotuskokeiden (2 ja 5) viimeisessä sulfidivaahdotusvaiheessa käytettiin kuitenkin pelkkää ilmaa hiilidioksidin sijasta ns. viimeistelyvaiheena.

RIKASTUSTULOKSET

HIILIVAHDOTUKSEN TULOKSET

Hiilirikasteen massaanti vaihteli välillä 2,9–5,5 % ja oli matalimmillaan kokeissa 2 ja 5, joissa käytettiin hiilidioksidia jauhatuksessa ja vaahdotuksessa (Taulukko 2). Hiilivaahdotusaika oli 11 min kaikissa kokeissa. Hiilirikasteen massaanti oli suurin kokeessa 3,

jossa käytettiin ilmaa jauhatuksessa ja vaahdotuksessa sekä lisättiin kuparisulfaattia jauhatukseen. Hiilirikasteen kultapitoisuus vaihteli eri kokeiden välillä vain vähän (2,4–2,8 g/t) ja oli pienempi kuin malminäytteen Au-pitoisuus 3,2 g/t. Kulta siis painui hieman hiilivaahdotuksen aikana. Kullan saanti hiilirikasteeseen korreloi rikasteen massasaannin kanssa ja oli pienimmillään kokeissa 2 ja 5 (2,6–2,8 %) ja suurimmillaan kokeessa 5 (4,5 %). Kokeen 4 hiilivaahdotus oli kokeen 2 hiilivaahdotuksen toistokoe, mutta niiden tulokset poikkesivat jonkin verran toisistaan (Taulukko 2). Tämä kertoo hiilivaahdotusten tuloksiin liittyvästä epävarmuudesta.

TAULUKKO 2. Valittujen alkuaineiden pitoisuuksia ja saanteja hiilirikasteessa.

Koe	Massa (%)	Pitoisuus (%)						Saanti (%)					
		Au (g/t)	As	S	Fe	C	SiO ₂	Au	As	S	Fe	C	SiO ₂
1	3,6	2,42	0,73	2,81	8,41	8,32	38,9	2,8	3,3	3,8	3,7	6,0	3,4
2	2,9	2,73	1,12	4,19	9,37	11,6	38,9	2,6	4,1	4,5	3,4	6,9	2,8
3	5,5	2,56	0,69	2,16	8,07	7,24	39,4	4,5	5,0	4,7	5,7	7,4	5,4
4	4,6	2,63	0,89	3,10	8,50	9,77	38,8	3,9	5,2	5,6	4,9	7,8	4,4
5	3,1	2,84	0,89	3,36	8,68	11,6	38,0	2,8	3,4	4,0	3,4	6,8	2,9

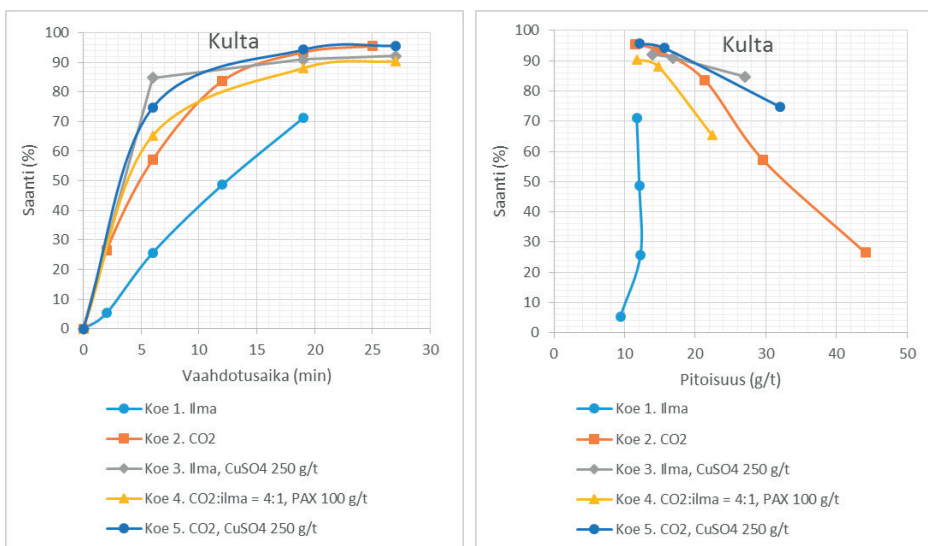
SULFIDIVAHDOTUKSEN TULOKSET

Sulfidivaahdotuksen massasaanti vaihteli välillä 19,0–25,1 % ja oli pienimmillään kokeissa 1 ja 3, joissa käytettiin ilmaa vaahdotuskaasuna (Taulukko 3). Kokeen 1 matalin massasaanti johtuu osaltaan myös lyhyimmästä vaahdotusajasta (19 min), joka muissa kokeissa oli 6–8 min pidempi. Joka tapauksessa tulokset osoittavat selvästi, että hiilidioksidi vaahdotuskaasuna lisäsi rikasteen massasaantia.

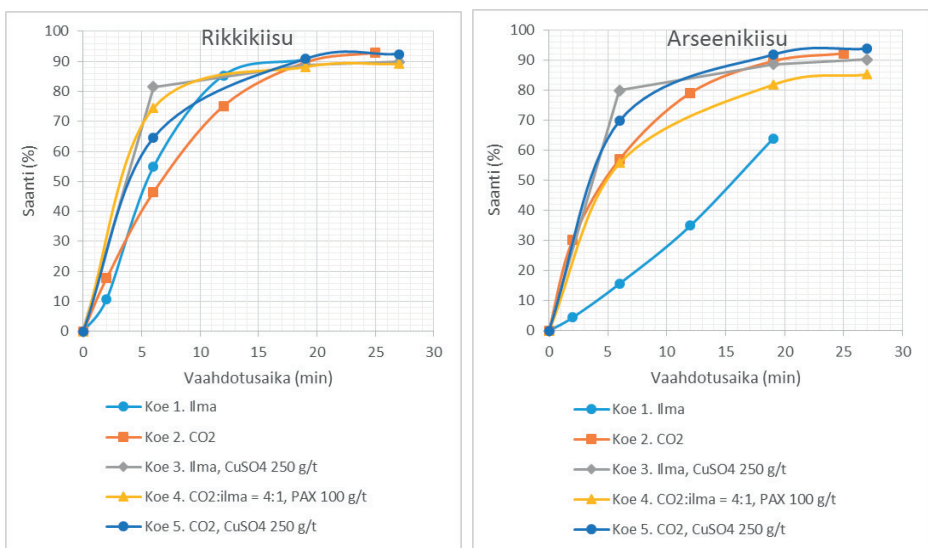
TAULUKKO 3. Valittujen alkuaineiden pitoisuuksia ja saanteja sulfidirikasteessa.

Koe	Massa (%)	Pitoisuus (%)						Saanti (%)					
		Au (g/t)	As	S	Fe	C	SiO ₂	Au	As	S	Fe	C	SiO ₂
1	19,0	11,7	2,76	12,0	15,3	4,97	35,5	71,2	66,2	87,0	35,7	19,0	16,6
2	25,1	11,5	2,42	8,31	12,4	4,63	37,5	95,5	92,2	92,8	43,0	22,6	22,5
3	20,5	14,0	3,37	11,1	14,7	5,83	33,9	92,1	90,1	89,9	38,3	22,1	17,3
4	23,8	11,8	2,84	9,54	13,9	4,83	36,3	90,3	85,5	88,6	41,2	20,0	21,3
5	24,8	12,1	3,00	9,59	13,9	5,49	35,9	95,6	93,6	92,7	43,3	25,8	22,2

Kullan, rikkikiisun ja arseenikiisun vaahdotuskinetiikkaa kuvaavat käyrät (saannit ajan funktiona) kokeissa 1–5 on esitetty kuvissa 3 ja 4.

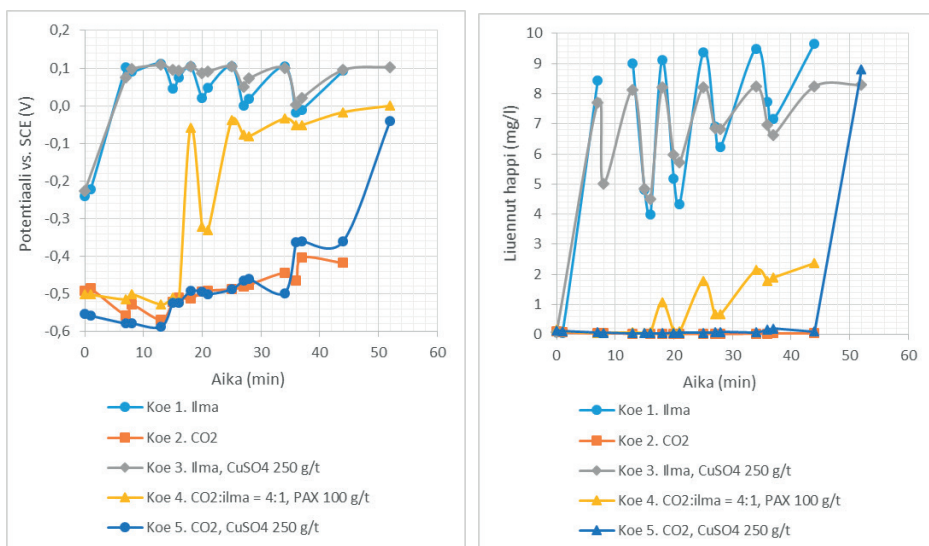


KUVA 3. Kullan vaahdotuskinetiikkaa (vasemmalla) ja saantia pitoisuuden funktiona (oikealla) kuvaavat käyrät kokeiden 1–5 sulfidivaahdotuksessa. (Kuvat Antti Taskinen)

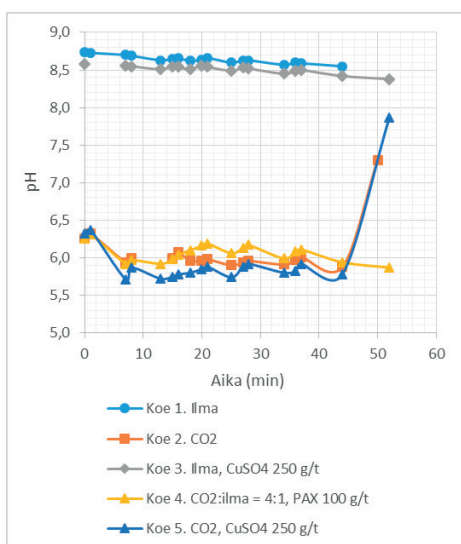


KUVA 4. Rikki- ja arseenikiisun vaahdotuskinetiikkaa kuvaavat käyrät kokeiden 1–5 sulfidivaahdotuksessa. (Kuvat Antti Taskinen)

Hiilidioksidin käytöllä oli suuri vaikutus lietekemiaan. Malmilietteiden redox-potentiaalit ja happipitoisuudet vaahdotuskokeiden aikana on esitetty kuvassa 5 ja pH kuvassa 6. Redox-potentiaalin, happipitoisuuden ja pH:n voimakas nousu kokeen 5 viimeisessä vaahdotusvaiheessa johtuu siitä, että vaahdotuskaasu vaihdettiin hiilidioksidista ilmaksi. Myös kokeen 2 viimeisessä vaiheessa vaahdotuskaasuna käytettiin ilmaa hiilidioksidin sijaan, mutta sitä seuranneita potentiaalin ja happipitoisuuden muutoksia ei mitattu.



KUVA 5. Lietteen redox-potentiaali kylläisen kalomelielektrodin (SCE) suhteen ajan funktiona (vasemmalla) ja liuennut hapen pitoisuus lietteessä (oikealla) kokeissa 1-5. Vaahdotusvaiheiden lisäksi myös lietteen valmennusvaiheet on sisällytetty. Ajanhetki 0 min kuvaa tilannetta heti jauhatuksen jälkeen. (Kuvat Antti Taskinen)



KUVA 6. Lietteen pH ajan funktiona kokeissa 1-5. Ajanhetki 0 min kuvaa tilannetta heti jauhatuksen jälkeen. (Kuva Antti Taskinen)

Kokeessa 1 vaahdotuskaasuna oli ilma. Jauhatukseen ei lisätty kuparisulfaattia. Kulta ja varsinkin arseenikiisu vaahdotuivat hyvin hitaasti. Niiden lopulliset saannit sulfidirikasteeseen olivat matalia, Au 71,2 % ja As-kiisu 63,9 %. Lisäksi kullan saanti-pitoisuuskäyrä oli erikoisen muotoinen, lähes pystysuora viiva. Sen sijaan rikkikiisu vaahdotui selvästi nopeammin ja sen lopullinen saantikin oli melko korkea, 90,7 %.

Kokeessa 2 jauhatusta suoritettiin hapettomissa olosuhteissa hiilidioksidi-atmosfäärissä ja vaahdotuskaasuna käytettiin hiilidioksidia lukuun ottamatta viimeistä vaihetta, jossa vaahdotuskaasuna oli ilma. Muilta osin koe tehtiin samalla tavalla kuin koe 1. Hiilidioksidilla todettiin olevan suuri vaikutus kullan ja arseenikiisun vaahdotukseen. Molemmat mineraalit vaahdottuivat selvästi nopeammin kuin ilmaa vaahdotuskaasuna käytettäessä, ja lopulliset saannitkin sulfidirikasteeseen olivat korkeita, Au 95,5 % ja As-kiisu 92,2 %. Myös rikkikiisun lopullinen saanti sulfidirikasteeseen, 93,0 %, oli korkeampi kuin kokeessa 1, mutta tämä johtunee suureksi osaksi 6 minuuttia pidemmästä vaahdotusajasta. 19 min vaahdotuksen jälkeen rikkikiisun saanti oli nimittäin 89,7 % eli samaa luokkaa kuin kokeessa 1. Ilman korvaaminen hiilidioksidilla silloin, kun systeemiin ei lisätty kuparisulfaattia sulfidimineraalien aktivoijaksi, paransi kullan saantia merkittävästi.

Kokeessa 3 malmin jauhatukseen lisättiin 250 g/t kuparisulfaattia, jolla aktivoitiin sulfidimineraaleja vaahdotusta varten. Jauhatusatmosfäärinä ja vaahdotuskaasuna käytettiin ilmaa. Kuparisulfaatin ansiosta kullan, rikkikiisun ja arseenikiisun vaahdotusnopeudet kasvoivat entisestään vaahdotuksen alussa. Näiden mineraalien lopulliset saannit jäivät kuitenkin n. 2–3 % pienemmiksi kuin kokeessa 2: Au 92,1 %, As-kiisu 90,2 % ja S-kiisu 89,8 %. Kokeeseen 1 verrattuna hiilidioksidilla (koe 2) ja kuparisulfaatilla (koe 3) oli siis samansuuntainen, positiivinen vaikutus sulfidivaahdotukseen. Hiilidioksidin avulla päästiin kuitenkin hieman suurempiin kullan ja sulfidimineraalien saanteihin kuin kuparisulfaattia käytettäessä (annostus 250 g/t).

Kokeessa 4 ksantaatin annostus puolitettiin 100 g/t:aan ja vaahdotuskaasuna käytettiin hiilidioksidin ja ilman seosta suhteessa 4:1 eli 80 % hiilidioksidia (2,4 l/min) ja 20 % ilmaa (0,6 l/min). Tällä seoksella happea liukeni veteen noin 2 ppm, jonka ajateltiin parantavan ksantaatin adsorboitumista sulfidimineraalien pinnoille ja samalla olevan sen verran pieni pitoisuus, että sulfidimineraalien pinnat eivät hapettuisi merkittävästi. Nämä muutokset koeolosuhteissa johtivat nopeampaan rikkikiisun vaahdottumiseen vaahdotuksen alkuvaiheessa (0–6 min) kuin pelkällä hiilidioksidilla vaahdotettaessa. Sen sijaan arseenikiisun vaahdotusnopeus oli suunnilleen sama kuin kokeessa 2. Vaahdotuksen edetessä rikki- ja arseenikiisun sekä kullan vaahdottuminen kuitenkin hidastui selvästi, minkä vuoksi näiden mineraalien lopulliset saannit jäivät selvästi matalammiksi kuin kokeessa 2: Au 90,3 %, As-kiisu 85,2 % ja S-kiisu 89,1 %. Nähtävästi pienikin happimäärä vaahdotuskaasussa on haitallista, jos kuparisulfaattia ei käytetä sulfidien aktivoijana. PAX:in annostuksen puolituksella saattoi myös olla oma osansa kokeen 4 huonompiin vaahdotustuloksiin.

Kokeiden 1–4 tulosten perusteella nähtiin hyödylliseksi tehdä vielä vaahdotuskoe (koe 5), jossa jauhatukseen lisättiin 250 g/t kuparisulfaattia ja vaahdotuskaasuna käytettiin pelkkää hiilidioksidia. Myös jauhatusta suoritettiin hiilidioksidiatmosfäärissä. Tarkoituksena oli selvittää, pystyykö kuparisulfaatin avulla parantamaan kullan vaahdotuskinetiikkaa ja lopullista saantia, kun vaahdotuskaasuna käytetään hiilidioksidia.

Kuparisulfaatin lisääminen jauhatukseen nopeutti jonkin verran rikkikiisun, arseenikiisun ja kullan vaahdottumista hiilidioksidia käytettäessä (vrt. kokeet 2 ja 5), mutta ei juuri vaikuttanut ko. mineraalien lopullisiin saanteihin, jotka olivat Au 95,6 %, As-kiisu 93,8

% ja S-kiisu 92,4 %. Lietteen redox-potentiaali ja happipitoisuus olivat suunnilleen saman suuruksia kokeissa 2 ja 5, mutta lietteen pH:hon kuparisulfaatilla oli selvempi vaikutus.

RIKASTUSHIEKAT

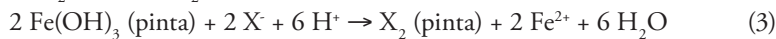
Kokeiden 2 ja 5 vaahdotusjätteisiin eli rikastushiekkoihin jäi vähiten kultaa, 1,6–1,9 % (Taulukko 4). Rikastushiekan Au-pitoisuus oli 0,08 g/t kokeessa 2 ja 0,07 g/t kokeessa 5. Arseenipitoisuus oli matalin kokeen 5 rikastushiekassa (0,033 %) ja rikkipitoisuus matalin kokeen 2 rikastushiekassa (0,101 %). Kullan, arseenin ja rikin pitoisuuksia kokeen 5 rikastushiekassa voisi olla mahdollista pienentää edelleen pidentämällä vaahdotusaikaa, mutta luultavasti tehokkaampi keino olisi jauhaa malmi ensin selvästi hienommaksi. Aiemmin tehtyjen mineralogisten tutkimusten perusteella ainakin osa rikkikiisusta esiintyy hyvin pienenä piroteena malmissa, joten tarvittaisiin (ultra)hienojauhatusta sen vapauttamiseksi. Tämä ei ehkä kuitenkaan olisi taloudellisesti kannattavaa, koska rikastushiekkaan jäävän kullan määrä oli jo melko vähäinen karkeammallakin jauhatuksella (80 % < 78 µm).

TAULUKKO 4. Valittujen alkuaineiden pitoisuuksia ja saanteja hiili- ja sulfidivaahdotuksen rikastushiekassa.

Koe	Massa (%)	Pitoisuus (%)						Saanti (%)					
		Au (g/t)	As	S	Fe	C	SiO ₂	Au	As	S	Fe	C	SiO ₂
1	77,5	1,05	0,311	0,310	6,37	4,79	41,9	26,1	30,5	9,2	60,6	75,0	80,0
2	72,0	0,08	0,040	0,101	5,97	4,82	42,2	1,9	3,6	2,7	53,6	70,6	74,7
3	73,9	0,14	0,051	0,186	5,99	5,18	42,0	3,3	4,9	5,4	56,0	70,5	77,2
4	71,6	0,25	0,102	0,208	6,04	5,78	42,2	5,8	9,3	5,8	54,0	72,2	74,4
5	72,1	0,07	0,033	0,117	5,89	4,92	41,7	1,6	3,0	3,3	53,4	67,4	74,9

HIILIDIOKSIDIN KÄYTÖN VAIKUTUS PROSESSIVESIIN

Jokaisen vaahdotusrikastuskokeen jälkeen vaahdotusjäteliitteestä suodatettiin vesinäytteet laboratoriossa analysoitavaksi. Hiilidioksidia vaahdotuksessa käytettäessä vesinäytteeseen oli mahdollista jäädä enemmän vapaata (ei mineraalipintoihin adsorboitunutta) ksantaattia, koska ksantaatin adsorptio hapetus-pelkistysreaktion kautta (kaavat 1 ja 2) oli luultavasti osaksi estynyt vähäisen happipitoisuuden takia. Muun muassa kokeiden 2 ja 4 vesinäytteet muuttuivat näyteputkissa värittömistä kellertäviksi ajan myötä. Tämä johtui ilmeisesti veden liuenneen raudan hapettumisesta sekä saostumisesta kolloideina. Heti hiilidioksidivaahdotusten jälkeen vedessä oli luultavasti enemmän liuennutta, kahdenarvoista rautaa kuin ilmavaahdotusten jälkeen, koska osa liuenneesta raudasta ehti saostua ilmavaahdotuksen aikana ja toisaalta rautaa liukeni kaavan 3 mukaisesti rikkikiisun pinnalta enemmän, kun happipitoisuus oli matala. (Valdivieso et al. 2006)



Kuvassa 7 on esitetty vaahdotusrikastuskokeista 3 ja 4 suodatettuja vesinäytteitä.



KUVA 7. Vaahdotusrikastuskokeiden mineraaliliettevedestä suodatettuja vesinäytteitä. (Kuva Teijo Linnanen)

Taulukossa 5 on esitetty kokeiden 1–5 suodosvesistä analysoidut kokonaisrikin, sulfaatin, magnesiumin, raudan, kaliumin, kuparin sekä arseenin pitoisuudet. Näistä tuloksista voidaan todeta, että kokonaisrikin ja sulfaatin pitoisuudet olivat hiilidioksidivaahdotusten vesinäytteissä hieman suuremmat kuin ilmavaahdotusten näytteissä. Kun tiedetään kokoojakemikaalina käytetyn ksantaatin (PAX) itsessään sisältävän rikkiä, niin rikin ja sulfaattien alkuperäistä lähdettä on näistä vesianalyysien tuloksista vaikeaa selvittää. Vapaata ksantaattia voidaan kuitenkin olettaa olleen hiilidioksidia käytettäessä enemmän sen adsorptiomekanismista johtuen. Laskemalla voidaan arvioida kokeiden 1 ja 2 kaliumin ja TOC:in pitoisuuserosta, että kokeessa 2 malmiin sitoutumattoman ksantaatin määrä olisi noin 54 % kokeessa käytetystä ksantaatista. Tämän vapaan ksantaatin vaikutus veden rikkipitoisuuden kasvuun olisi näin ollen noin 16 mg/l ja sulfaattipitoisuuden kasvuun noin 49 mg/l.

TAULUKKO 5. Vaahdotuskokeiden suodatetuista mineraalilietteiden vesistä analysoidut tulokset.

	Koe 1	Koe 2	Koe 3	Koe 4	Koe 5
	Ilmavaahdotus	Hiilidioksidivaahdotus	Ilmavaahdotus	Hiilidioksidivaahdotus	Hiilidioksidivaahdotus
	PAX 200 g/t	PAX 200 g/t	PAX 200 g/t, 250 g/t CuSO ₄	CO ₂ -ilma 80:20, PAX 100 g/t	PAX 200 g/t, 250 g/t CuSO ₄
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Sulfaatti (SO ₄)	500	670	460	570	560
Arseeni (As)	0,021	0,1	0,018	0,05	
Arseeni (As), liuk.		0,002	0,0049	0,0053	0,015
Magnesium (Mg)	17	43		37	
Magnesium (Mg), liuk.		42	15	33	32
Rikki (S)	170	220	140	180	
Rikki (S), liuk.		220		160	180
Rauta	0,011	120	0,11	33	
Rauta, liuk.		< 0,050	< 0,010	< 0,010	< 0,010
TOC	13	22			14
Kalium	30	42			29
Kupari					0,00077

Kokeiden 2 ja 4 muita kokeita korkeammat rautapitoisuudet viittaavat siihen, että vähähapissa olosuhteissa sulfidimineraaleista liukeni enemmän rautaa kaavan 3 hapetus-pelkistysreaktion seurauksena. Osa liuenneesta raudasta ehti myös saostua ilmavaahdotuksen aikana. Lisäksi tulokset osoittavat, että vähäinen määrä ilmaa vaahdotuskaasun joukossa (koe 4) johti pienempään veden rautapitoisuuteen kuin pelkkä hiilidioksidi vaahdotuskaasuna (koe 2). Käytettäessä kuparisulfaattia aktivaattorina kokeessa 5 hiilidioksidivaahdotuksessa näyteveteen ei tullut kuitenkaan värinmuutosta eikä saostumaa. Myös analysoidut rautapitoisuudet olivat alhaiset kokeessa 5, mikä johtunee ksantaatin paremmasta hapettumisesta ja adsorboitumisesta sulfidimineraalien pinnassa olevien Cu²⁺-ionien vaikutuksesta. Rikkiyhdisteet ja magnesium olivat näytevesissä suurelta osin liuenneessa muodossa, vastaavasti arseeni ja rauta esiintyivät näytteissä enimmäkseen ei-liuenneessa (kolloidisessa) muodossa.

Hiilidioksidivaahdotuskokeita 2 ja 5 ei kuitenkaan viety loppuun saakka täysin hapettomissa oloissa vaan molemmissa käytettiin viimeisessä vaahdotusvaiheessa ilmaa. Näin ollen tällä koejärjestelyllä ei täysin pystytty tuomaan esiin hiilidioksidin hyötykäytön vaikutuksia prosessivesiin ja erityisesti malmin hapettumisen estämiseen.

JOHTOPÄÄTÖKSET

Laboratoriomittakaavan panosvaahdotuskokeiden tulokset osoittivat, että kullan saanti sulfidiesirikasteeseen parani, kun jauhatusatmosfäärinä ja vaahdotuskaasuna käytettiin hiilidioksidia ilman sijaan. Lisäksi sulfidivaahdotuksen alku oli selektiivisempi kullan suhteen hiilidioksidia käytettäessä. Näin ollen hiilidioksidilla oli positiivinen vaikutus tarkastellun kultamalmin rikastustuloksiin.

Ilmavaahdotuskokeissa mineraalilietteen pH oli noin 8,6 ja vastaavasti hiilidioksidivaahdotuksissa pH oli noin 6,0. Hiilidioksidivaahdotuskokeissa mineraalilietteestä suodatetuista vesistä mitatut kokonaisrikin ja sulfaatin pitoisuudet olivat hieman korkeammat kuin ilma-vaahdotusten vesinäytteissä. Hiilidioksidivaahdotuskokeiden 2 ja 5 viimeisessä, viidennessä sulfidivaahdotusvaiheessa käytettiin kuitenkin hiilidioksidin sijasta ilmaa. Todennäköistä on, että tässä vaahdotusvaiheessa malmi on hapettuneensa muodostanut veteen liukoisia sulfaatteja ja metalleja sekä vaikuttanut sitä kautta merkittävästi vesistä määritettyihin tuloksiin. Myös pH ja vapaa ksantaatti ovat vaikuttaneet osaltaan tuloksiin.

LÄHTEET

López Valdivieso, A., Sánchez López, A.A., Ojeda Escamilla C., Fuerstenau, M.C. 2006. Flotation and depression control of arsenopyrite through pH and pulp redox potential using xanthate as the collector, *International Journal of Mineral Processing* 81 (2006) 27–34.

TALTEENOTETUN HIILIDIOKSIDIN KULUTUS JA KÄYTÖN HYÖDYT KAIVOKSEN VAAHDOTUSRIKASTAMOSSA

Teijo Linnanen, Noora Haatanen

Tässä raportissa arvioidaan edellä esitettyjen hiilidioksidirikastusvaahdotuskokeiden tulosten pohjalta hiilidioksidin käytön hyötyjä sekä kultakaivoksen hiilidioksidin omavaraista saatavuutta vaahdotusrikastamon tarpeeseen.

VESIKIERTOON PERUSTUVA HIILIDIOKSIDIN TALTEENOTTOMENETELMÄ

Uudentyyppinen vesikiertoon pohjautuva hiilidioksidin talteenottomenetelmä on kehitetty Savonlinnan Kuitulaboratoriossa. Menetelmä perustuu kaasujen veteen liukenemiseen (absorptio) ja liuenneiden kaasujen vedestä vapauttamiseen (desorptio). Kemikaalittomassa prosessissa hyödynnetään ainoastaan paineen ja lämpötilan sekä nesteen ja kaasun virtausnopeuksien muutoksia. Vesiabsorptiota ei ole aikaisemmin samalla tavoin hyödynnetty hiilidioksidin talteenotossa, mutta sitä käytetään maailmassa paljon mm. hiilidioksidia sisältävien maakaasujen puhdistuksessa.

Vesi on erittäin selektiivinen absorboimaan hiilidioksidia verrattuna muihin savukaasussa oleviin neutraalikaasuihin. Esimerkiksi hiilidioksidin liukoisuus veteen on noin 100 kertaa suurempi verrattuna typpeen ja noin 40 kertaa korkeampi verrattuna happeen. Kaasujen väliset erot veteen liukenemisessä mahdollistavat hiilidioksidin talteenoton selektiivisesti systeemissä kiertävän veden avulla. Menetelmässä hyödynnetään myös kaasujen osapaine-eroja, joiden avulla hiilidioksidin erotus ja rikastus saadaan vesikierron eri vaiheissa aikaan. Prosessimenetelmä soveltuu hyvin normaalien savu- ja prosessikaasujen hiilidioksidin talteenottoon, jotka sisältävät hiilidioksidia noin 10-15 til-% tai enemmän. Tehtyihin kokeisiin perustuen näistä lähteistä hiilidioksidi voidaan vesikierrolla rikastaa hyvällä talteenottohyötysuhteella normaalisti yli 95 til-% pitoisuuteen.

Hyödyntäen voimalaitoksen savukaasua on menetelmällä hiilidioksidin talteenoton ominaisenergiankulutus laskennallisesti arvioitu olevan tasolla noin 0,40 MWh / t CO₂. Myös Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy on tehnyt raportin menetelmän arvioidusta suorituskyvystä. Näiden arvioiden sekä kokeellisten tutkimusten tulokset ovat esittäneet, että menetelmä mahdollistaa kilpailukykyisellä energian käytöllä tehokkaan hiilidioksidin talteen ottamisen savukaasuista. Prosessia kaupallistaa CarbonReUse Finland Oy, joka on valmistanut prosessin pilotoimiseksi kuvassa 1 esitetyn modulaarisen koelaitteiston.



KUVA 1. Vesikierrolla toteutettu hiilidioksidin talteenotto prosessi (CarbonReUse Finland Oy).

SAVUKAASULÄHTEET SUOMEN KAIVOSTEOLLISUUDESSA

Kaivostoiminnan tärkeimmät hiilidioksidin päästölähteet ovat sähkönhankinta, lämmön-
tuotanto, tuotantoprosesseissa käytettyjen työkalujen energiankulutus, kaivosalueen kul-
jetus sekä kaivoksen ulkopuolinen liikenne. Lisäksi räjäytysainesten ja kemikaalien kuten
kalkin käytöstä voi aiheutua merkittäviä hiilidioksidipäästöjä. (Hietala et.al. 2014) Hiili-
dioksidia voidaan ottaa talteen lämpölaitoksen savukaasupäästöistä ja näin vaikuttaa myös
kaivoksen kokonaispäästöihin. Alla on koottu taulukkoon 1 Suomen suurimpien kaivosten
omien lämpölaitosten energianlähteet sekä arvio energian tuotannon savukaasuista talteen
otettavasta hiilidioksidimäärästä.

TAULUKKO 1. Valittujen kotimaisten kaivoskohteiden lämmityskattiloiden savukaasupäästöjen hiilidioksidilähteet ja laskennallinen talteenottoaste. (Lähde ympäristöluvat sekä muut julkiset raportit)

Yritys	Kaivos	Kattila/polttoaine	Kohde	MW	CO ₂ t/a laskennallinen*
Agnico Eagle	Suurikuusikko, Kittilä	kevytpolttoöljy	autoklaavin lämmitys	6,3	12600
		rikitön kevytpolttoöljy	lämpölaitos	2	4000
Boliden	Kevitsa, Sodankylä	kiinteä polttoaine	lämpökeskus	8,9	17800
		raskaspolttoöljy	raskasöljykattilat	10	20000
Terrafame	Sotkamo	raskaspolttoöljy	Lämpölaitos - Höyrykattila	10	20000
		raskaspolttoöljy	Lämpölaitos - Kuumavesikattila	10	20000
		raskaspolttoöljy	Höyrykontti - Vara- ja huipputehokapasiteetti	5,5	11000
		kevytpolttoöljy	Kuumavesikattila - Rakennukset	2	4000
Outokumpu	Kemi	biopolttoaine	kaukolämpö	2	4000
		raskaspolttoöljy	höyryn tuotanto, varakattila lämmön tuotantoon	1,4	2800
		nestekaasu	lämpölaitos - maanalaisten tilojen lämmitys		
Boliden	Kylylahti, Polvijärvi	raskaspolttoöljy	rikastamo+prosessien lämmitys	1,8	3600
Dragon Mining Oy	Orivesi	kevytpolttoöljy	lämpövoimalaitos (toimii talvella)	2	4000
* Laskentakaava 1 milj. kg CO ₂ /0,5 MW					

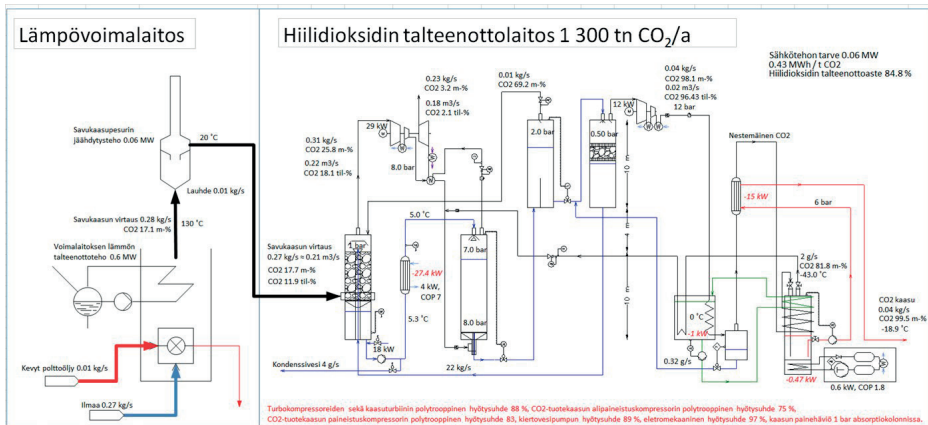
Taulukon laskenta perustuu kyseisen vesikiertomenetelmän talteenottoasteeseen, 1 milj. kg CO₂/ 0,5 MW, jota on tutkittu osana Xamk:n aikaisempia tutkimuksia. Laskenta ei huomioi kaivosten kattiloiden käyntiaikaa eikä eri polttoainelaatujen poikkeavia hiilidioksidipäästökertoimia.

ARVIO HIILIDIOKSIDIN KULUTUKSESTA

Hiilidioksidin kulutusta arvioitaessa on käytetty suuruusluokaltaan 1,5 milj. tn vuodessa malmia hyödyntävää kaivosta. Hiilidioksidivaahdotusrikastusprosessi on teknisesti toteutettavissa perustuen tehtyihin laskelmiin. Laskennallisen arvion mukaan tämän kokoisen kaivoksen vaahdotusrikastaminen tarvitsisi suuruusluokaltaan noin 1 300 tn hiilidioksidia. Kyseisessä arviossa on huomattava, että hiilidioksidin kulutuksen laskentatuloksiin vaikuttavat suuresti mineraalilietteen lämpötila ja sen poistojen kiintoainepitoisuudet.

SIMULOINTIMALLIN LASKELMAT HIILIDIOKSIDIN TALTEENOTOSTA LÄMPÖKATTILAN SAVUKAASUISTA

Vaahdotusrikastamon käyttöön hiilidioksidia olisi mahdollista ottaa talteen kaivoksen lämpökattiloiden savukaasuista. Kuvassa 2 on esitetty Balas-simulointimallinnusohjelmistolla lasketut taseet hiilidioksidin talteenotosta polttoöljyä polttavan lämpövoimalaitoksen savukaasusta. Mallissa hiilidioksidin talteenottotuotanto on laskettu rikastamon käytön arvioidussa kokoluokassa 1 300 tonnia CO₂ vuodessa.



KUVA 2. Simuloidut taseet hiilidioksidin talteenotosta lämpövoimalaitoksen savukaasusta. (Kuva Teijo Linnanen)

Simulointimalli arvioi jo 0,6 MW lämpöteholla toimivan polttokattilan savukaasun sisältämän hiilidioksidin riittävän tuottamaan vaahdotusrikastukseen tarvittavan hiilidioksidin, joten savukaasun riittävyys ei tulisi olemaan kaivoksella rajoitteena.

HIILIDIOKSIDIN KÄYTTÖ RIKASTUSVAAHDOTUKSESSA – TEKNISTALOUDELLINEN ANALYYSI

Tutkimustulosten mukaan hiilidioksidin käytöllä jauhatuksessa sekä rikastusvaahdotuksessa saavutettiin 3,5% korkeampi kullan saanti (koepiste 3 92,1% → koepiste 5 95,6%). Seuraavaksi on tarkasteltu tulosten taloudellisia vaikutuksia. Tarkastelussa on jouduttu käyttämään paljon yksinkertaistuksia. Lisäksi on syytä painottaa, että tutkimuksen tavoitteena oli selvittää kultarikasteiden saannin lisäksi myös hiilidioksidin käytön vaikutusta veteen mineraaleista liuenneiden aineiden, erityisesti sulfaatin, määriin suhteessa ilmavaahdotukseen. Hiilidioksidiajoissa käytettiin kuitenkin loppuvaiheessa ilmaa. Tämän vuoksi näillä kokeilla ei pystytty yksiselitteisesti esittämään alkuperäistä työhypoteesia malmin hapettumisen estämisestä.

Teknistaloudellisessa tarkastelussa käytetään Agnico Eaglen Kittilän Suurkuusikon kultakaivoksen lounhinnasta julkaistuja tietoja. Kaivoksen vuotuinen malmin louhinta on noin 1,5 miljoonaa tonnia ja malmin kultapitoisuus noin 4,7 g/t (Agnico Eagle 2018, Agnico Eagle 2015). Koetulosten osoittama 3,5 % lisäys kullan saantiin kyseisellä kultapitoisuudella tarkoittaa 0,1645 g enemmän kultaa jokaista malmitonnia kohden. Kullan maailmanmarkkinahinnan voidaan arvioida olevan pidemmällä aikavälillä tarkasteltuna noin 35 euroa/g (Tavex 2018). Tällöin kasvaneen saannon vaikutus euroissa on noin 5,8 euroa/ tonni malmia, eli 8,6 miljoonaa euroa vuodessa.

Hiilidioksidin talteenotto-prosessin kustannuksia on tutkittu aikaisempien tutkimusten yhteydessä. Yleisesti käytetty arvo talteenotto-prosessin käyttökustannuksille on 0,4 MWh/

tonnia CO₂ (Teir et al. 2014). Edellä esitetyn laskennallisen arvion mukaan vuosittain kaivoksessa hyödynnetyn 1,5 milj. t malmimäärän vaahdotusrikastaminen tarvitsisi suuruusluokaltaan noin 1 300 tonnia hiilidioksidia. Jos energian hinnaksi arvioidaan 60 euroa/MWh, saadaan prosessin vuotuisiksi käyttökustannuksiksi, jotka siis koostuvat pääasiassa energiakustannuksista, 31 200 euroa. Käyttökustannukset ovat siis alle 0,5 % vuotuisesta arvonnalisäyksestä. Kyseisen kokoluokan hiilidioksidin talteenottolaitteiston investointikustannusten voidaan arvioida olevan noin 600 000 euroa. Lisäksi tulee huomioida myös vaahdotusvaiheen modifioinnista aiheutuvat kustannukset.

JOHTOPÄÄTÖKSET

Raportissa tarkasteltiin savukaasuista talteenotetun hiilidioksidin hyötykäytön toteutettavuutta ja reunaehdoja vaahdotusrikastuksen hapettomana ns. inerttinä kaasuna. Arvion mukaan vuosittain kaivoksessa hyödynnetyn 1,5 milj. tn malmimäärän vaahdotusrikastaminen tarvitsisi suuruusluokaltaan noin 1 300 tn hiilidioksidia. Tämä määrä hiilidioksidia olisi mahdollista ottaa talteen kaivoksen omista lämpökattiloiden savukaasuista. Hiilidioksidin käyttö rikastusvaahdotuksessa paransi kullan saantia, jonka positiivinen taloudellinen vaikutus on arvioitu olevan yli 8 miljoonaa euroa vuodessa. Hiilidioksidin talteenottolaitteiston investointi- ja käyttökustannukset ovat vain murto-osa tästä.

LÄHTEET

Agnico Eagle 2015. Agnico Eagle Mines Limited, Kestävän kehityksen raportti 2015. Saatavissa osoitteesta http://agnicoeagle.fi/wp-content/uploads/2016/12/AGNICO_SUMMARY-SDR_FINNISH.pdf

Agnico Eagle, 2018. Agnico Eagle Finland Oy:n Kittilän kaivoksen kotisivut. Saatavissa: <http://agnicoeagle.fi/fi/tietoa-meista/toiminta/> [Viitattu 31.7.2018].

Hietala, J., Alhola, K., Horne, P., Karvosenoja, N., Kauppi, S., Kosenius, A-K., Paunu, V-V., Seppälä, J. 2014. KAIVOSTOIMINNAN TALOUDELLISTEN HYÖTYJEN JA YMPÄRISTÖHAITTOJEN RAHAMÄÄRÄINEN ARVOTTAMINEN. Pellervon Talous Tutkimus PTT raportteja 247.

Teir, S., Suomalainen, M., Onarheim, K. 2014. Pre-evaluation of a new process for capture of CO2 using water. VTT Research raportti: VTT-R-04035-14. Saatavissa <https://www.vtt.fi/inf/julkaisut/muut/2014/VTT-R-04035-14.pdf>

Tavex, 2018. Tavex Kulta&Valuutta, Kullan reaaliajassa muuttuvat hintataulukot. Saatavissa : <https://tavex.fi/reaaliajassa-muuttuvat-hintataulukot/> [Viitattu 31.7.2018].

OSA 3:

MIKROBIOLOGISEN PUHDISTUKSEN SOVELLUSKOHTEET

MIKROBIOLOGINEN TYPEN POISTO KAIVOSTEOLLISUUDEN VESISTÄ – MIKROBIT JA OLOSUHTEET

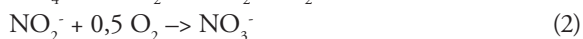
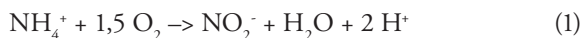
Eero Antikainen, Maarit Janhunen

iFORMINE-Innovatiiviset kaivosvesien puhdistusratkaisut ja ekotehokkaat pilotoinnit - hankkeen yhtenä tavoitteena oli testata ja pilotoida typen poistoa mikrobiologisesti. Kaivosteollisuuden vedet sisältävät lähtökohtaisesti runsaasti typpeä, joka voi olla niin nitraatin kuin ammoniumtypen muodossa. Käytännössä tämä tarkoittaa monivaiheista prosessia, jossa ammoniumtyyppi ensin ilmastetaan nitraatiksi ja edelleen muunnetaan hapettamalla anaerobisissa olosuhteissa typpikaasuksi. Jälkimmäinen perustuu spesifisen bakteerikannan käyttämiseen. Tässä artikkelissa käsitellään typenpoiston mikrobiologiaa yleisellä tasolla.

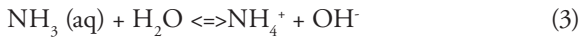
MIKROBIOLOGINEN TYPEN POISTO

Yleisesti käytetyimmät prosessit typen poistoon biologisten prosessien lisäksi ovat ioninvaihto ja katalyyttinen hapetus. Käänteisosmoosia on tutkittu kokonaistypen poistoon vedestä. Koska kaivoksilla muodostuvien jätevesien määrä on valtava, pelkistysvaihe ennen biologista käsittelyä voi olla taloudellisesti toteutettavissa. Tähän tarkoitukseen lupaava vaihtoehto on membraanisuo-
datus (kalvosuodatus), koska se samanaikaisesti poistaa myös muita epäpuhtauksia typpipitoisten yhdisteiden lisäksi ja vaatii vähemmän energiaa kuin monet muut prosessit. Ammoniumtypen ja nitraattitypen molekyylipaino on alle 70 g/mol, ja siksi kalvoprosessi on elinkelpoinen niiden poistamiseksi. Kalvoon perustuva erotusprosessi on melko yksinkertainen, laitteet ovat kompakteja ja modulaarisia sekä niitä voidaan operoida jatkuvasti (Mattila, 2007).

Biologinen typen puhdistus perustuu eri organismien kykyyn muuttaa typpeä eri vaiheiden kautta typpikaasuksi. Typen poisto koostuu kahdesta eri vaiheesta: aerobisesta nitrifikaatiosta ja anaerobisesta denitrifikaatiosta (ND-prosessi). Nitrifikaatiossa ammoniumtyyppi hapettuu nitraattitypeksi, joka pelkistyy typpikaasuksi denitrifikaatiossa. Mikro-organismit assimiloivat ravinnoksi käyttämästään ammoniumtypestä orgaanista typpeä solumassana, jolloin niiden kuollessa osa assimiloituneesta tyypestä palaa takaisin muiden mikro-organismien käyttöön. Luonnossa typen poisto tapahtuu kaksivaiheisesti, ensin ammoniumtyyppi hapettuu nitriitiksi ja edelleen nitraatiksi bakteerien vaikutuksesta seuraavien yhtälöiden mukaisesti (Nieminen, 2011).



Ammoniumtyppi esiintyy vedessä joko ammoniakkina (NH₃) tai ammoniumionina. Ammoniumtypen reaktio veden kanssa on seuraava (Mattila, 2007):

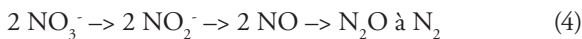


Lämpötilalla ja pH:lla voidaan vaikuttaa siihen, kummissa muodossa ammoniumtyppi esiintyy. pH-arvon 9,25 yläpuolella 50 % ammoniumtypestä on NH₃-muodossa. Mikäli lämpötila pysyy vakiona, pienentää pH-yksikön lasku ammoniakkin osuutta vedessä kymmenesosaan. Ammoniakkin osuus puolestaan kolminkertaistuu lämpötilan noustessa kymmenen celsiusastetta, pH:n ollessa mitä tahansa. Nitrifikaatio tarvitsee paljon happea toimiakseen. Happipitoisuus ei saa olla alle 1 mg/l, mutta paras tulos saavutetaan yli 2 mg/l pitoisuustasolla. Todella suurella happipitoisuudella ei ole mitään haittaa prosessin toiminnalle, joten tämä vaikuttaa ainoastaan prosessin kustannuksiin (Nieminen, 2011). Nitrifikaation tehokkuus tuplaantuu lämpötilan noustessa 10 °C, myös denitrifikaatio on riippuvainen lämpötilasta, mutta prosessin tehokkuus tuplaantuu jo 4 °C:een lämpötilan nousulla. Yhdyskuntajäteveden puhdistamoilla tyypillinen typen poiston tehokkuus on 1 kg/N/m³/d (Mattila, 2007).

Nitrifikaation edellytyksenä on myös riittävä ravinteiden määrä. Typen ja fosforin suhde olisi hyvä olla (N:P) 100:1, jolloin nitrifikaatiolla on hyvät edellytykset toimia. Mikäli tulevan veden fosforipitoisuus on alhainen, on fosforia syytä lisätä prosessiin, jolloin nitrifikaatioaste nousee suuremmaksi ja päästään hyviin puhdistustuloksiin. Tutkimusten mukaan eritoten biofilmireaktoreilla fosforin osuus on korostanut reduktion tehokkuutta (Nieminen, 2011).

Nitrifioivat bakteerit ovat melko herkkiä organismeja, jolloin muuttuvat olosuhteet estävät niiden kasvamisen. Liian suuri ammoniumtypen määrä voi estää eli inhiboida näiden organismien kasvua. Optimaalinen pH on välillä 7,5-8,5. Alhaisemmissa pH-olosuhteissa nitrifikaatio voi onnistua. Lisäksi lämpötila vaikuttaa bakteerien kasvunopeuteen (Nieminen, 2011).

Biologinen denitrifikaatio vähentää nitraattia muodostaen typpikaasua anaerobisesti heterotrofisten bakteerien vaikutuksesta seuraavan yhtälön mukaisesti (Mattila, 2007):



Denitrifikaatio on typen poiston toinen osa, jossa nitrifikaation nitraatti pelkistetään typpikaasuksi. Tällöin mikrobit ottavat tarvitsemansa hapen nitraatilta ja nitriitiltä. Tämä on heterotrofisten bakteerien vaihtoehtoinen tapa tuottaa energiaa, kun happea ei ole läsnä (Nieminen, 2011).

Denitrifikaatio toimii anaerobisessa eli hapettomassa tilassa, joten optimaaliset olosuhteet organismien kasvulle ovat myös tärkeät. Anaerobisen prosessin käynnistysaika on yleensä melko pitkä, ja se voi kestää jopa 2-4 kuukautta. Tämä johtuu siitä, että denitrifioivat mikrobit ovat hyvin hidaskasvuja. Reaktoriin kasvaa myös tyypillinen biomassa, jossa

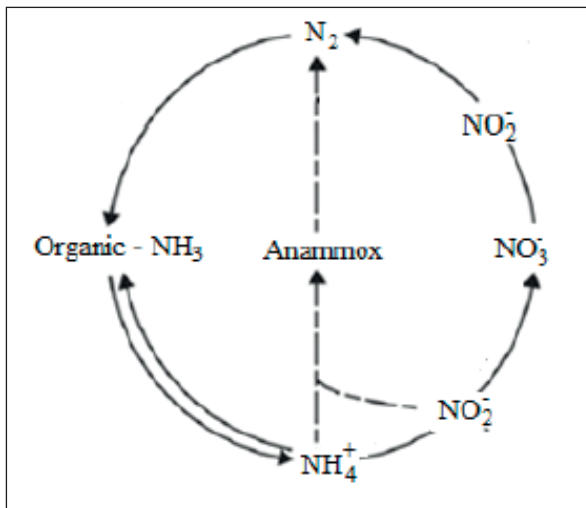
mikrobit viihtyvät. Biomassan kasvu on myös hidasta ja se tarvitsee aikaa sopeutuakseen uuteen ympäristöön.

Denitrifikaatiossa heterotrofiset bakteerit tarvitsevat ulkoisen hiilen lähteen, kuten metanolin. Metanolia käytetään usein suhteessa 3kg metanolia/kg nitraatti-tyyppiä (Kaava 5). Se on myös edullinen eikä aiheuta prosessiin suurta biomassan kasvua (Mattila, 2007).



ANAMMOX-BAKTEERIKANTA

Anaerobinen Autotrofinen Ammoniumtypen hapetus (**AN**aerobic **Autotrophic AMM**onia **OX**idizer) on vasta viime vuosina oivallettu tekniikka. Kyseisellä tekniikalla voidaan luontaisesti denitrifioida tyyppiä prosessista (Kuva 1) (Stefansdottir, 2017). Anaerobinen ammoniumtypen hapetus (Anammox) on kustannustehokas ja lupaava vaihtoehto perinteiselle biologiselle typenpoistolle. Kyseisessä prosessissa ammoniumtyyppi hapetetaan typpikaasuksi käyttäen nitriittiä elektronien akseptorina anaerobisissa olosuhteissa, kun saman aikaisesti Anammox bakteerien kasvua kiihdyttää hiilidioksidin kiinnitys. Anammox-reaktio havaittiin ensimmäisen kerran noin 15 vuotta sitten merien pohjasedimenteissä (Huang, 2013).

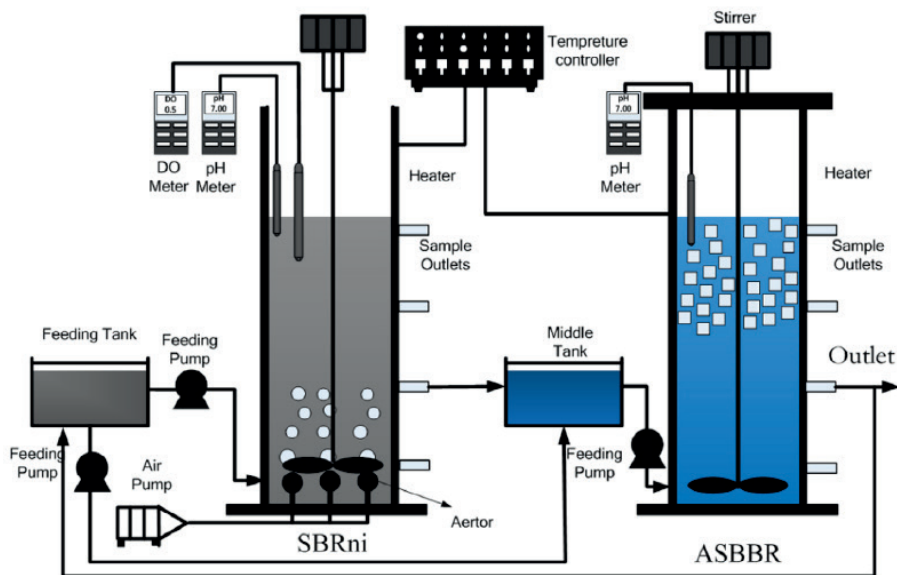


KUVA 1. Typen kierto ja anammox-kannan hyödynnettävyys (Stefansdottir, 2017).

Anammox-prosessissa typpi poistetaan kaksivaiheisesti reaktoreissa happea rajoittavissa olosuhteissa. Tyypillisesti AOB (Aerobic Oxidizing Bacteria) -aktiivisuus havaitaan ulkoisella aerobisella alueella joko biofilminä tai aggregaatteina. Samalla kun Anammox-bakteerit ovat vallitsevassa asemassa hapettomalla alueella, liika hapen läsnäolo inhi-

boi Anammox-bakteerien toimintaa. Anammox-prosessi on herkkä useille parametreille, kuten liuennelle hapelle, typen latausnopeudelle, biofilmin paksuudelle (raekoko), pH:lle, lämpötilalle jne. Nitrifikaation menetyksellisen toiminnan edellytyksenä on happimassan tehokas siirtyminen ja pidättäytymiskyky. Siksi ihanteellisen reaktorikokoonpanon tulisi helpottaa hapensiirtoa ja olla luotettava biomassan retention näkökulmasta (Xiaojin, 2015).

Anaerobinen ammoniumoksidaatio (Anammox) on kustannustehokas prosessi, jolla on suurta potentiaalia. Verrattuna tavanomaiseen nitrifikaatio- ja denitrifikaatioprosessiin, Anammox ei tarvitse ollenkaan ulkoista hiilen lähdettä. Anammox ei kuitenkaan voi toimia täysin yksin, koska se vaatii nitriittisyötön tuottamaa nitriittisubstraattia. Anammox-bakteereja inhiboivat jo alhaisetkin nitriittipitoisuudet, tällainen merkittävä inhibition taso on 100 mg/l luokkaa. Lisäksi korkea hiilen pitoisuus voi tukahduttaa Anammox-bakteerien toiminnan, COD-tason inhibition raja on 400 mg/l. Kuitenkin Anammox-bakteerit eivät merkittävästi häiriinny COD-pitoisuuden ollessa alle 150 mg/l ja optimaalinen COD/TN suhde on 0,54. Täten influenttiin syötössä tulee hiilen syötön hallinta täysin tavoittaa. Anammox-bakteerit kasvavat tosin hyvin hitaasti, eli aloitusvaiheessa niitä tulee rikastuttaa järjestelmään hitaasti. Kaksivaiheinen SBBR-prosessikaavio (sequencing batch biofilm reactors) on esitetty seuraavassa kuvassa (Miao, 2016).



KUVA 2. Kaksivaiheinen SBBR-prosessin kaaviokuva (Miao, 2016).

Ensimmäisessä vaiheessa reaktoria tulee ilmastaa ilmalla $10\text{m}^3/\text{h}/\text{Rm}^3$. Aerobisella puolella optimi lämpötila on $25\text{ }^\circ\text{C}$ ja anaerobisella $35\text{ }^\circ\text{C}$. Reaktoreissa elää symbioosissa anammox-bakteerien lisäksi denitrifioivat ja anaerobiset bakteerit (Miao, 2016).

Reaktorin ylösajo on turvallista aloittaa synteettisellä vedellä, joka sisältää riittävästi ravinteita ja hivenaineita. Synteettisessä vedessä tulisi olla fosfaattia, klorideja, sulfaattia

ja karbonaattia sekä hivenaineita kuten Fe, Cu, B, Mn, Zn, Ni ja Mo. Aloitusvaiheessa tulisi influentin sisältää ammoniumtyyppiä ja nitriittiä suhteessa 1:1. Aloituksen voi tehdä konsentraatiolla 200 mg/l ja sen voi hitaasti ja vaiheittain nostaa aina tasolle 600 mg/l (Miao, 2016).

Sekä ammoniumtyppi että nitriittityppi toimivat prosessissa substraattina, kuten myös inhibiittoreina korkeissa pitoisuuksissa. Anammox-kanta pystyy kuitenkin poistamaan tyyppiä aina tasolle 45 kg/Nm³/d asti. Maksimaalinen typen poiston tehokkuus (teoreettinen) on 88,8 %, kuten alla oleva yhtälö osoittaa.

$$100 \times \frac{(NH_4^+ + NO_3^-) - NO_3^-}{(NH_4^+ + NO_3^-)} = 100 \times \frac{(1 \text{ mol} + 1,32 \text{ mol}) - 0,26 \text{ mol}}{2,32 \text{ mol}} = 88,8 \% \text{ (Tang, 2010)}$$

JOHTOPÄÄTÖKSET

Mikrobiologinen typen poisto tapahtuu kaksivaiheisesti aerobisesti ja anaerobisesti ND-prosessilla. Teoriassa on mahdollista tyypestä poistaa jopa 88 %. Koska kyseessä on mikrobiologinen prosessi, on se prosessina herkkä ja altis erilaisille olosuhdemuutoksille. Mikrobien hyvinvointi varmistetaan prosessiolosuhteilla, kuten lämpötilalla ja pH:lla sekä oikealla hivenaine- ja ravinnetasapainolla. Käytettäviä mikrobikantoja on useita, mutta niiden tunnistamiseksi ei ole vielä kehitetty toimivaa menetelmää. Mikrobit ovat hitaasti lisääntyviä, joten prosessi on ajettava hitaasti ylös mieluiten useamman kuukauden aikana.

LÄHTEET

Huang, X-W., Wei, Q-Y., Urata, K., Tomoshige, Y., Zhang, X-H and Kawagoshi, Y. (2013). Kinetic study in nitrogen removal performance in marine anammox bacterial culture. Kumamoto University, China.

Miao, L., Wang, S., Cao, T., Peng, Y., Zhang, M. and Liu, Z. (2016). Advanced nitrogen removal from landfill leachate via Anammox system based on Sequencing Biofilm Batch Reactor (SBBR): Effective protection of biofilm. Beijing, China.

Mattila, K., Zaitsev, G. ja Langwaldt, J. (2007). Biologinen ravinteiden poisto kaivosvestä, Rovaniemi, Suomi.

Nieminen, P. (2011). Vaikeasti hajoavien yhdisteiden esikäsittely otsonoinnilla, Tampereen teknillinen yliopisto, Suomi.

Stefansdottir, D. (2017), Anammox processes, Veolia water technologies, Sweden.

Xiaojin, L., Shan, S., Badgley, B., Sung, S., Zhang, H and Zhen, H. (2015), Nitrogen removal by granular nitrification-anammox in an upflow membrane-aerated biofilm reactor. Department of Civil and Environmental Engineering, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, USA.

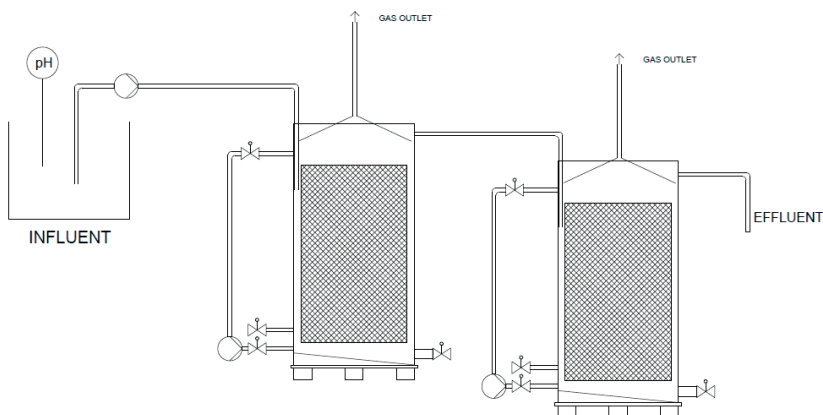
MIKROBIOLOGINEN TYPEN POISTO KAIVOSTEOLLISUUDEN VESISTÄ – LAITETEKNOLOGIA

Eero Antikainen, Maarit Janhunen

Mikrobiologista typen poistoa voidaan tehdä erilaisilla reaktoreilla, joiden yhdistävänä tekijänä on kantaja-aine partikkelit, jotka tarjoavat mikrobeille pinnan missä kasvaa ja monistaa itseään. Samalla kappaleen pintaan kasvaa biofilmiä mikrobien aktiivisen toiminnan ansiosta. Kappaleiden tulee liikkua siten, että vanhaa biofilmiä irtoaa samalla kun uutta muodostuu koko ajan. Tässä artikkelissa on kuvattu kaksi eniten käytettyä teknologiaa, UASB- ja MBBR-reaktoritekнологiat.

UASB ELI UPFLOW ANAEROBIC SLUDGE BLANKET -REAKTORI

UASB-teknologiaan perustuvaa anaerobireaktoria voidaan käyttää mikrobiologiseen typen ja rikin poistoon sekä orgaanisen aineen poistoon biokaasun tuotannossa. Reaktori koostuu kahdesta osasta, joko lieriömäisestä tai suorakulmaisesta kolonnista ja kolmivaiheisesta kaasu-neste-kiinteä -erottimesta. Tutkittava vesi syötetään pumpun avulla reaktorin alaosasta. Biologiset reaktiot tapahtuvat koko matkan hyvin aktiivisten lietepeiti ja -peitto-alueiden läpi. Prosessissa muodostuva kaasu ja kaasukuplien sisälle jäänyt liete nousevat ylöspäin. Erottimessa käsittelystä jätevedestä eli poisteesta erotetaan kaasu, joka jatkaa matkaa kaasunkeräysyksikköön. Effluentti neste poistuu reaktorin yläpäästä. Yksinkertainen kaksivaiheinen prosessikaavio on esitetty seuraavassa kuvassa, harmaa alue kuvaa kantaja-aineita (Ang, 2012).



KUVA 1. Kaksivaiheinen UASB-reaktorin prosessikaavio (Kuva Tero Kuhmonen).

UASB-reaktorissa ei erillistä sekoitusta tarvita, koska nousevat kaasukuplat aiheuttavat luonnollista turbulenssia sekä kelluttavat lietettä, mikä aiheuttaa riittävän tehokkaan kontaktin jäteveden ja biomassan välille. Koska sekoitus kuluttaa paljon energiaa, säästetään tässä UASB-reaktorin kohdalla kustannuksissa. Kaasukuplien lisäksi reaktoreiden pumpuilla toteutettu sisäinen kierto sekoittaa tutkittavaa jätevettä ja kierrättää sitä aina uudestaan lietepedin läpi. Kierron yhteyteen voidaan myös toteuttaa reaktoreiden lämmitys liittämällä kiertoputket lämmittimeen, jonka kautta kulkiessaan jätevesi lämpenee. Lämmitys voidaan myös toteuttaa erillisillä lämmittimillä reaktoreiden ulkopuolella (Ang, 2012).

UASB-reaktorin biofilmin muodostumisen mahdollistavat lyhyet materiaalin viipymäajat ja korkeat kiintoaineiden pidättymisajat. Oikeissa olosuhteissa UASB-laitteisto voidaan sammuttaa pidemmiksikin ajoiksi ilman, että mikrobien kyky toimia heikkenee merkittävästi. Yhden reaktorin lietettä, vettä ja biofilmiä voidaan myös siirtää ja käyttää toisen reaktorin käynnistyksen ymppeinä. UASB-reaktorista löytyy myös huonoja puolia, kuten sen pitkään kestävä käynnistys- eli ylösajovaihe. Käynnistysvaihe vaikuttaa vahvasti reaktorin tehokkuuteen sekä stabiilisuuteen ja siihen vaikuttavat useat fyysiset, kemialliset ja biologiset tekijät. Vaikuttavia tekijöitä ovat muiden muassa jäteveden tyyppi ja sen ominaisuudet, toiminnan vallitsevat olosuhteet ja saatavilla olevan ympin määrä sekä siinä olevan biomassan aktiivisuus. Käynnistysvaiheessa reaktoria ei saa kuormittaa liikaa ja sen lämpötila on pidettävä tasaisena. Lisäksi on annettava ympin mikrobeille riittävä stabiloitumisvaihe, jotta ne ehtivät sopeutua uusiin olosuhteisiin reaktorissa ennen kuin reaktoriin aletaan syöttää tutkittavaa jätevettä (2-8 kk) (Ang, 2012).

MBBR ELI MOVING BED BIOFILM REACTOR



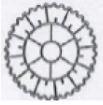

Viime vuosina kantoainetta sisältävät bioreaktorit ovat yleistyneet suurella vauhdilla. Reaktoreiden sisälle on laitettu yleensä vettä kevyempää, yleensä polymeerisiä, pieniä partikkeleita. Näitä partikkeleita kutsutaan kantoaineeksi, koska ne pidetään jatkuvassa liikkeessä ilmastuksen ansiosta, eli reaktorit ovat aerobisia. Kantoainepartikkeleiden pääasiallinen tarkoitus on lisätä reaktorissa olevaa pinta-alaa, johon aktiivinen biomassa kasvaa biofilminä (Nieminen, 2011).

MBBR-teknologian perustana on kaikkien muiden kantoaineprosessien tavoin tukkeutumaton biofilmireaktori, jossa biofilmi muodostuu kantoainepartikkelin pinnalle. Lisäksi reaktoreilla on hyvin alhainen energiahäviö. Biofilmi kasvaa kantoainepartikkelien pinnalle ja on jatkuvassa liikkeessä reaktorissa. Liikkumisen aiheuttaa aerobisessa reaktorissa ilmastus, jolloin reaktoriin syötetään ilmaa pienistä aukoista, jolloin syntyy kuplia. (Nieminen, 2011)

Biofilmin kantoaineena voidaan käyttää erikokoisia ja muotoisia partikkeleita. MBBR-teknologiassa reaktori voidaan täyttää 70 % kantoaineella, jolloin potentiaalista biofilmin kasvualaa on jopa $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Biofilmiä muodostuu pääosin kuitenkin sylinterin muotoisen kantoainepartikkelin sisäpuolelle, jolloin sylinterin ulkopuolelle syntyvän biofilmin määrä on vähäistä. Tällöin voidaan määrittää paremmin tehokkaaksi biofilmin kasvualueeksi keskimäärin $350 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Tämän vuoksi pinta-aloja ilmoitettaessa on parempi

ilmoittaa aina tehokas pinta-ala, jolloin pinta-alaksi ei lasketa partikkelin ulkopintaa. Seuraavassa taulukossa on esitetty esimerkkejä kantoainepartikkeleista ja niiden ominaisuuksista (Nieminen, 2011).

TAULUKKO 1. Kantoainepartikkeleiden vertailua, materiaalina polyeteeni, jonka tiheys on 0,95 g/cm³ (Nieminen, 2011).

Kantoainepartikkeli	K1	K2	K3	Biosiru
Muotoilu				
Halkaisija/pituus [mm]	9/7	15/15	25/12	48/2,2
Biofilmin ominaisala	(m ² /m ³)	(m ² /m ³)	(m ² /m ³)	(m ² /m ³)
- Täysi reaktori	500	350	500	(1200)
- 67 % reaktoritilavuus	335	235	335	-

Erilaisia kantoaineita on paljon saatavilla. Niiden ominaispinta-alat vaihtelevat 100 m²/m³ – 5 000 m²/m³. Kantoaineen pinta-ala ei kuitenkaan ole ratkaisevin tekijä puhdistustehokkuudessa. Tärkeintä biofilmin kehitymisessä on riittävä hapen ja ravinteiden siirto nesteestä biofilmiin. Tämä mahdollistaa hyvät olosuhteet biofilmin kasvuille. Muita tärkeitä tekijöitä kantoainepartikkeliä valitessa ovat myös kappaleen avoimuus, virtauksen turbulenttisuus biofilmin pinnalla sekä kantoaineen täyttömäärä. Tämän johdosta itse kantoaineen ominaispinta-alalla on melko vähäinen vaikutus siihen, kuinka hyvin prosessi toimii. Pinta-alaltaan suuren kappaleen sisusosa voi täyttyä lietteellä, jolloin happi ja ravinteet eivät pääse enää kulkeutumaan biofilmin pinnalle. Tämän johdosta kantoainetyypin valintaan vaikuttavat tarvittava happipitoisuus ja energian tarve (Nieminen, 2011).

Kantoaineiden valinnassa tärkeitä asioita ovatkin koko, avoimuus ja kestävyys, jotta jokaisesta partikkelista saadaan mahdollisimman suuri hyöty. Kantoaineiden kestävyys on myös hyvä kiinnittää huomiota, koska kantoaineet kuluvat prosessissa. Kantoaineet hankautuvat toisiinsa, altaiden seinämiin ja muihin rakenteisiin. Jotkut kappaleet voivat myös painua kasaan, kun niiden reunalla oleva tukirengas kuluu. Sekoitin saattaa aiheuttaa rikkoutumisia kappaleissa. Rikkoutuneet kantoaineet ja niistä lähteneet palaset voivat tukkia väliseiniä sekä kulkeutua putkistoihin ja pumppuihin. Erityisesti hyvin pienet kantoaineet voivat tukkeutua, jolloin myös niiden tehokkuus heikkenee. Tukkeutuneita kantoainepartikkeleita voidaan pestä tietyillä pesureilla, mutta se on kesken prosessin melko hankalaa. Kantoaineiden ja rikkoutuneiden palasten kulkeutuminen estetään verkko- ja

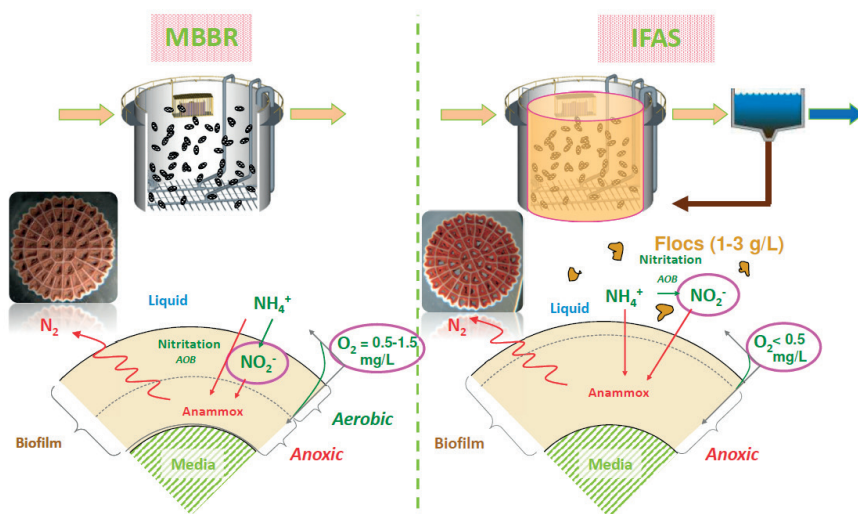
siivilärakenteiden avulla. Tämä aiheuttaa myös näille rakenteille vaatimuksia, koska mitä pienempiä kiintoainepartikkelit ovat, sitä tiiviimpiä myös verkkorakenteiden täytyy olla. Hyvin tiheät verkkorakenteet voivat puolestaan tukkeutua lietteestä ja pienistä kantoaineen palasista (Nieminen, 2011).

Biofilmin muodostumisessa yksi tärkeimmistä tekijöistä on eri aineosien liikkuminen kantoainepartikkeliin ja sieltä pois. Tehokkaan biofilmin muodostuminen on todella tärkeää, jotta päästään hyviin puhdistustuloksiin. Kaikista ideaalisin biofilmi kantoaineprosessissa on todella ohut ja jakautunut kantoaineen koko pinnalle. Lisäksi reaktoreissa syntynyt pyörteisyys on tärkeää, jota yritetäänkin saada aikaan MBBR-teknologialla. Hyvä pyörteisyys auttaa kuljettamaan biofilmin syntymiseen tarvittavat ravintoaineet ja samalla pitää biofilmin ohuena hiertovoiman avulla (Nieminen, 2011).

Kantoainepartikkeleita sisältävillä reaktoreilla päästään todella hyviin biologisiin puhdistustuloksiin. Nämä reaktorit ovatkin kehitelty perinteisestä aktiivilieteprosessista ja leijupetireaktorista. Kantoaineraktorit koostuvat aerobisesta ja anaerobisesta reaktorista, jolloin saadaan mahdollisimman tehokas puhdistustulos (Nieminen, 2011).

Kantoaineeseen perustuvalla bioreaktorilla on paljon hyödyllisiä ominaisuuksia muihin verrattuna. Reaktorin sisällä kasvavat mikrobit ovat tehokkaita ja vaativat vähemmän tilaa, koska kantoainepartikkeleissa on paljon pinta-alaa johon ne voivat kasvaa. Reaktorin sisällä on korkea lietepitoisuus, jolloin reaktorista poistuu pienempi määrä lietettä. Lietekerrostumalla on pitkä poistuma-aika, jolloin mikrobit kehittyvät hyvin. Jäteveden puhdistukseen käytettyjä eliöitä voidaan jalostaa hyvin helposti. Aerobisissa sekä anaerobisissa olosuhteissa elävät mikrobit pystyvät olemaan yhdessä. Reaktorit ovat myös pienemmän kokoisia, joten ne vievät vähemmän tilaa kuin muut puhdistusmenetelmät. Reaktorissa ei myöskään tarvita lietteen palautusta, koska tarvittavat mikrobit kasvavat kantoaineen pinnalla biofilminä (Nieminen, 2011).

Ruotsalainen Veolia Water technologies (Kuva 2) on kehittänyt toimivan kannan MBBR-tekniikkaan, jossa nämä kaksi vaihetta tapahtuvat yksivaiheisessa biofilmi prosessissa biofilmin eri kerroksissa: nitrifikaatio (aerobinen) biofilmin ulkokerroksessa ja typpikaasun muodostuminen (anaerobinen) sisäkerroksessa. Reaktorissa saavutetaan erityiset olosuhteet (pH, lämpötila ja happitaso), jotta prosessispesifiset bakteerit kasvavat kantajana toimivaan biofilmiin. Ruotsalaisten MBBR-tekniikan keskiössä toimivat täytekappaleet, jotka tarjoavat suuren pinta-alan biofilmille ja optimaaliset olosuhteet biologiselle aktiivisuudelle (Veolia, 2017).



KUVA 2. MBBR-reaktori (Stefansdottir, 2017).

JOHTOPÄÄTÖKSET

Ammoniumtyppi ja nitrifikaattityppi toimivat sekä substraattina että mahdollisina inhibiittoreina Anammox-bakteerikannalle. Anammox-prosessissa bakteerit hapettavat ammoniumtyyppiä hapettomissa olosuhteissa tyypikaasuksi. Ensimmäinen täyden mittakaavan laitos on kyseiselle teknologialle otettu Alankomaissa käyttöön vuonna 2002. Anammox-prosessi on osoittautunut paljon kustannustehokkaammaksi verrattuna perinteiseen typen poistoon. Korkean hyötysuhteen saavuttamiseksi tulee prosessiin syöttää molempia substraatteja tietyssä suhteessa ja riittävässä määrin.

Kirjallisuuden mukaan mikrobiologisen typen poiston toteutus on turvallista aloittaa synteettisellä jätevedellä, joka sisältää mikrobeille kaikki tarvittavat hivenaineet ja ravinteet. Ensimmäisessä vaiheessa on ilmastus, jolloin ammoniumtyppi hapettuu nitriitiksi. Seuraavana ovat monivaiheiset anaerobiset reaktorit, joissa hapettomat olosuhteet voidaan varmistaa käsittelemällä tutkittavaa vettä 95 %:5 % Ar:CO₂ seoksella. Lämpötilan tulee aerobisessa esikäsittelyssä olla 25 °C, anaerobisissa reaktoreissa 35 °C. Anaerobisten reaktoreiden olisi hyvä olla kaksivaiheiset, jälkimmäisessä reaktorissa voidaan viipymäaikaa pudottaa 20 % ensimmäiseen verrattuna. Tarvittaessa effluentti voidaan kierrättää takaisin prosessiin tehostamaan veden puhdistuvuutta.

LÄHTEET

Ang, H., Chong, S., Kayaalp, A. ja Sen, T. (2012) he performance enhancements of upflow anarobic sludge blanket (UASB) reactors for domestic sludge treatment – A State-of-the-art review.

Nieminen, P. (2011). Vaikeasti hajoavien yhdisteiden esikäsittely otsonoinnilla, Tampereen teknillinen yliopisto, Suomi.

Stefansdottir, D. (2017), Anammox processes, Veolia water technologies, Sweden.Veolia, water treatmemt technologies, AnoxKaldnes ANITA™ Mox (2017).

MIKROBIOLOGINEN TYPEN POISTO KAIVOSTEOLLISUUDEN VESISTÄ -KOEAJOSUUNNITELMA & LABORATORIOLAITTEISTON KUVAUS

Eero Antikainen, Maarit Janhunen

Mikrobiologisen typenpoiston prosessilaitteistot on rakennettu kokonaisuudessaan Savonian vesilaboratoriossa (kuva 1). Laitteistojen automaatio rajoittuu vesien pumppauksiin ja pH:n säätöön. Tässä artikkelissa kuvataan laitteiston toimintaperiaate ja koeajossa käytetyn synteettisen veden koostumus sekä koeajon toteutus. Synteettistä vettä käytetään prosessin ylösajossa, sen sisältäessä mikrobeille kaikki tärkeät ravinteet ja hivenaineet.



KUVA 1. Mikrobiologisen typen poiston prosessilaitteisto (Kuva Maarit Janhunen).

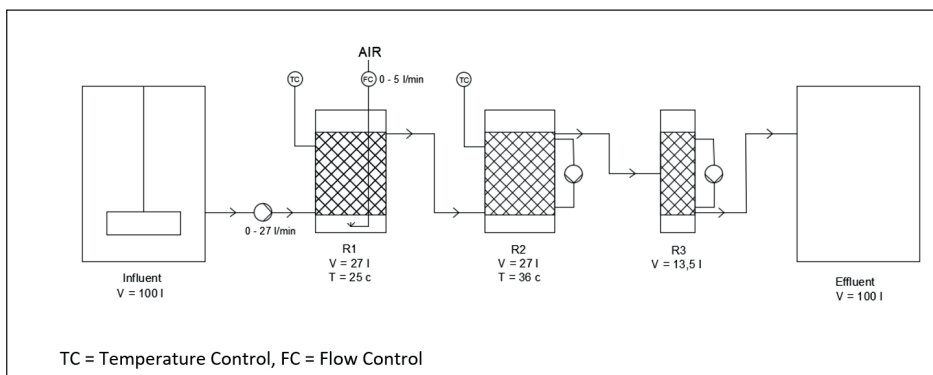
LABORATORIOLAITTEISTO

Mikrobiologinen typen poisto koostuu aerobisesta nitrifikaatiosta ja anaerobisesta denitrifikaatiosta (ND-prosessi). Savonian laboratorion koelaitteiston prosessikaavio on esitetty seuraavassa kuvassa (kuva 2) eri prosessiyksikköineen. Kolmivaiheinen koelaitteisto koostuu 100 litran influenttitankista, jossa ovat automaattinen pH:n säätö ja ravinteiden sekä hivenaineiden lisäys. Sitä seuraa aerobinen vaihe, jolla simuloidaan MBBR-tekniikkaa, eli täytekappaleet ovat reaktorissa vapaana ja ammoniumtyppi hapettuu nitriitiksi ja siitä edelleen

nitraatiksi. Ilmastus tapahtuu paineilmalla ilmastuskivillä $10 \text{ m}^3/\text{h}/\text{R}\cdot\text{m}^3$ (reaktorikuutiota kohti) nopeudella. Aerobinen reaktori on teholliselta tilavuudeltaan 27 l.

Seuraavat kaksi vaihetta ovat anaerobiset, joissa samaan tapaan löytyy irrallaan olevat täytekappaleet. Anaerobisten vaiheiden tarkoituksena on saada aikaan nitraatin pelkistymisen tyypikaasuksi. Ensimmäinen anaerobinen reaktori on samankokoinen aerobisen reaktorin kanssa eli 27 l ja toinen on puolet pienempi. Anaerobisissa vaiheissa sekoitus tapahtuu sisäisellä kierrolla.

Anaerobisten reaktoreiden kansiin on kiinnitetty kaasu-neste-kiinteä -erottimet ja sisäinen kierto pumpulla. Ensimmäisessä ja toisessa reaktorissa on lisäksi ulkoinen lämmitys haluttuun lämpötilaan eli ensimmäisessä 25°C ja toisessa 36°C .

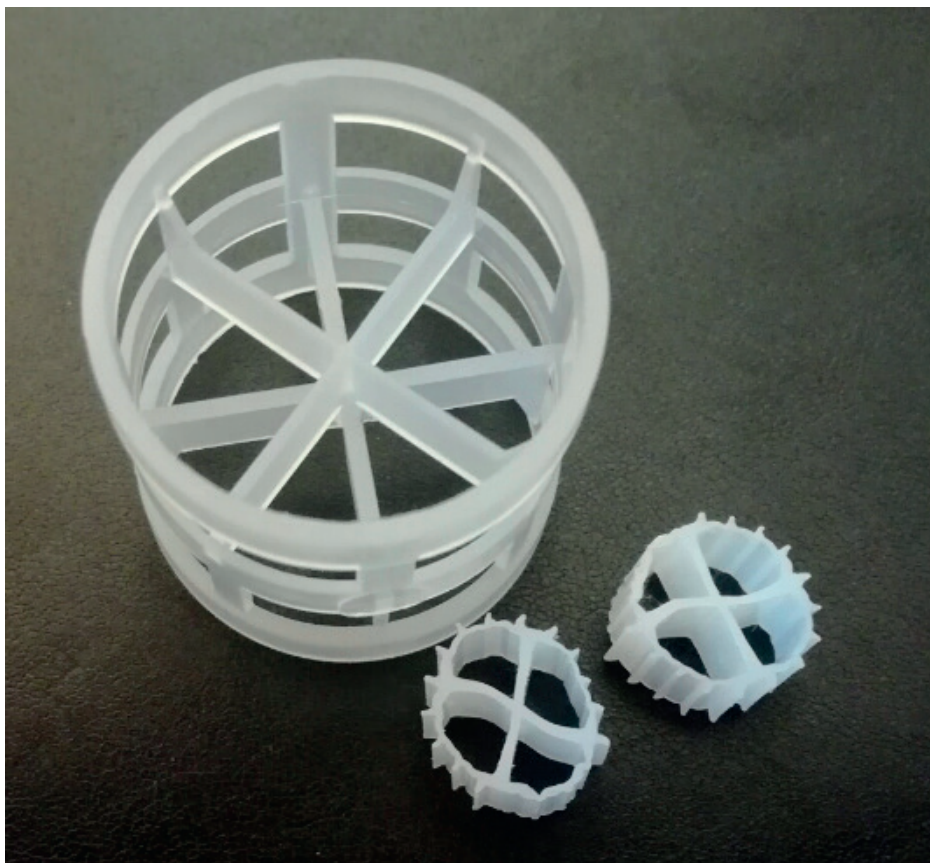


KUVA 2. Laboratoriolaitteiston prosessikaavio. (Kuva Maarit Janhunen)

Mikrobiologisen typen poiston prosessilaitteisto sisältää seuraavat yksiköt:

1. Reaktori 1 (R1), jossa tapahtuu ammoniumtypen hapetus nitriitin kautta nitraatiksi. Reaktorin toiminta perustuu MBBR-tekniikkaan eli liikkuvaan kantaja-aineeseen, johon biofilmi muodostuu ja mikrobit kasvavat. Reaktorin tehollinen tilavuus on 27 l.
2. Reaktori 2 (R2), jossa tapahtuu nitraatin pelkistys tyypikaasuksi. Reaktori on anaerobinen ja sekoitus tapahtuu sisäisellä kierrolla. Reaktorin tehollinen tilavuus on 27 l.
3. Reaktori 3 (R3), joka varmentaa edeltävän reaktorin toimintaa. Reaktori on anaerobinen ja sekoitus tapahtuu sisäisellä kierrolla. Reaktorin tehollinen tilavuus on 13,5 l.

Täytekappaleet kussakin reaktorissa ovat neutseellistä polypropeenimuovia (PP-muovi). Reaktorissa yksi kappaleet ovat halkaisijaltaan ja korkeudeltaan 10 mm. Vastaavasti reaktoreissa kaksi ja kolme kappaleiden dimensiot ovat 25 mm. Kuva 3 esittää täytekappaleiden 3-ulotteisen rakenteen. Pienemmän täytekappaleen etuna on suurempi pinta-ala biofilmin muodostumiselle. Lisäksi kolmiulotteinen malli tarjoaa sopuisat olosuhteet mikrobeille kappaleiden sisäpuolella.



KUVA 3. Koeajossa käytettävät PP-täyttekappaleet (Kuva Maarit Janhunen).

SYNTEETTINEN VESI JA KOEAJOSUUNNITELMA

ND-prosessin bakteerit ovat hitaasti lisääntyviä ja kasvavia sekä alttiita nopeille olosuhde-muutoksille. Koeajon alkuvaiheessa on ensiarvoisen tärkeää huomioida niiden ravinne- ja hivenainetasapaino. Koeajo on turvallista aloittaa synteettisellä vedellä, joka sisältää nämä kaikki vaadittavat ravinteet ja hivenaineet. Vedessä on myös ammoniumtyppi-nitriitti -ta-sapaino 1:1. Tyypillinen synteettisen veden koostumus on esitetty seuraavassa taulukossa.

TAULUKKO 1. Synteettisen jäteveden resepti (Miao, 2016).

Ravintolähde:	Hivenainelähde:
KH_2PO_4	H_3BO_4
$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
$\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
KHCO_3	ZnCl_2
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{NaSeO}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
NaNO_2	$\text{NaMoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
	$\text{NaWO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Ennen varsinaista ylösajoa reaktorit täytetään ympillä ja tutkittavalla jätevedellä. Ymppiä ladataan tyypillisesti 10-30 % reaktorin tehollisesta tilavuudesta. Ymppi voi olla esimerkiksi aktiivilietelaitoksesta otettua prosessivettä tai kaivosteollisuuden laskeutusaltaiden tai oijen sedimenttiä. Tyypillinen kolme kuukautta kestävä ylösajo on esitetty seuraavassa taulukossa (Taulukko 2). Ylösajovaiheessa on hyvin tärkeää, ettei montaa parametria muuteta yhdenaikaisesti. Mikäli nostetaan syöttöä kohti tavoiteltua yhden vuorokauden viipymäaika, pidetään typpitaso ennallaan. Vastaavasti kun typpitasoa nostetaan, pidetään syöttö vakiona. Kun mikrobien olosuhteita muutetaan (typpitaso tai viipymäaika), on prosessia ajettava vakio-olosuhteilla vähintään viikon. Toisin sanoen mikrobeille annetaan aikaa tottua prosessin muutoksiin.

TAULUKKO 2. Esimerkkilaskenta typenpoistoprosessin ylösajon aikataulusta.

Koeviikko	Syöttö, l/d	HRT, pv	$\text{NH}_4\text{-N}$, mg/l	$\text{NO}_2\text{-N}$, mg/l
1	2,3	12	200	200
2	2,3	12	200	200
3	8,5	3,2	200	200
4	8,5	3,2	300	300
5	8,5	3,2	300	300
6	14,8	1,8	300	300
7	14,8	1,8	400	400
8	14,8	1,8	400	400
9	21	1,3	400	400
10	21	1,3	500	500
11	21	1,3	500	500
12	27	1	500	500

JOHTOPÄÄTÖKSET

Mikrobiologinen typenpoisto on prosessina herkkä ja prosessin ylösajo tulee tehdä varovasti, tyypillisesti ylösajo kestää kuukaudesta jopa puoleen vuotta. Ylösajovaiheessa mikrobit totutetaan hitaasti typpitason nousuun. Mikrobien ravinteiden ja hivenaineiden taso voidaan varmistaa esimerkiksi synteettisellä vedellä.

LÄHTEET

Miao, L., Wang, S., Cao, T., Peng, Y., Zhang, M. and Liu, Z. (2016). Advanced nitrogen removal from landfill leachate via Anammox system based on Sequencing Biofilm Batch Reactor (SBBR): Effective protection of biofilm. Beijing, China.

MIKROBIOLOGINEN TYPEN POISTO KAIVOSTEOLLISUUDEN VESISTÄ -TULOKSET

Eero Antikainen, Maarit Janhunen

Mikrobiologista typen poistoa testattiin laboratoriomittakaavassa Savonia-ammattikorkeakoulun ympäristötekniikan vesilaboratoriossa simuloiden MBBR- ja UASB-tekniikkaa puolen vuoden koeajon ajan keväällä 2017. Ensimmäiset kaksi kuukautta käytettiin prosessin ylösajoon. Ympäristöä käytettiin Kuopion Lehtoniemen jäteveden puhdistamon aerobista ja anaerobista lietettä. Ylösajovaiheessa reaktorit täytettiin 60 % ympillä ja loppuosa oli synteettistä sekä kaivosteollisuuden yhteydessä olevan kemienteollisuuden vettä.

Koeajoa pyrittiin ajamaan ylös ensin Yara Suomen Siilinjärven toimipaikan eräällä vesijakeella. Kyseinen vesi sisälsi runsaasti sekä ammonium- että nitraattityppeä, joiden taso laskettiin laimentamalla tasolle 200 mg/l. Tavoitteena oli ajaa prosessi hitaasti ylös kahden kuukauden aikana siten, että Yaran veden osuutta nostetaan viikkotasolla ja lopulta prosessia ajetaan 100 % Yaran vedellä. Prosessin mikrobit eivät kuitenkaan kasvaneet odotetusti ja tyyppipitoiseksi vesilähteeksi vaihdettiin synteettinen vesi, jossa oli optimaaliset hivenaineet ja ravinteet sekä kokonaistypen määrä tasolla 200 mg/l.

Tässä artikkelissa kuvataan tulokset viimeisestä koeajosta, joka kesti 9 koeviikkoa. Koeajossa viipymäaikana käytettiin 48 h (per reaktori), ensimmäinen vaihe (nitrifikaatio) oli aerobinen (LT 25 °C) ja kaksi seuraavaa vaihetta (denitrifikaatio) anaerobisia (LT 35 °C). Ammoniumlähteenä käytettiin ensimmäiset neljä viikkoa Ammoniumvetyfosfaattia ja viimeiset viisi viikkoa Ammoniumvetykarbonaattia. Influentissa ammoniumtyppitaso säädettiin tasolle 200 mg/l. Hiilen lähteenä käytettiin isopropanolia. Pääravinteista lisättiin fosforia sekä tarvittavat hivenaineet. pH:n säätö tapahtui automatiikalla influenttitankissa.

MIKROBIOLOGISEN TYPEN POISTON TULOKSET

Prosessista seurattiin päivittäin johtokykyä, Redox-potentiaalia, pH:ta sekä lämpötilaa. Spektrofotometrisesti määritettiin viikoittain fosfaattifosfori, kokonaisfosfori sekä ammonium-, nitraatti- ja nitriittityppi. Orgaaninen hiili (TOC) ja kokonaistyyppi (TN) määritettiin standardin SFS 1484:1997 mukaisesti kerran viikossa. Prosessista otettiin näytteet analyysijä varten influentista, reaktoreiden 1-3 puolivälistä sekä effluentista.

Tärkeimmäksi mitattavaksi suureksi osoittautui pH, sillä ilman optimaalista pH-alueita mikrobien aineenvaihdunta hiipuu ja prosessi alkaa toimia heikommin. Aerobisella puolella optimi pH on välillä 7,5-8,5 ja anaerobisella 6,5-9. Prosessista seurattiin pH:ta päivittäin,

influentin pH:n säätö tapahtui automatiikalla tasolle 7,5-8,0. Kun mikrobiologia toimii kunnolla nitrifikaatiossa, tiputtaa se automaattisesti pH:ta vetyionien muodostuessa prosessissa. Prosessista mitatut pH-arvot ovat esitetty seuraavassa taulukossa.

TAULUKKO 1. pH:n viikkokeskiarvot prosessin eri vaiheista.

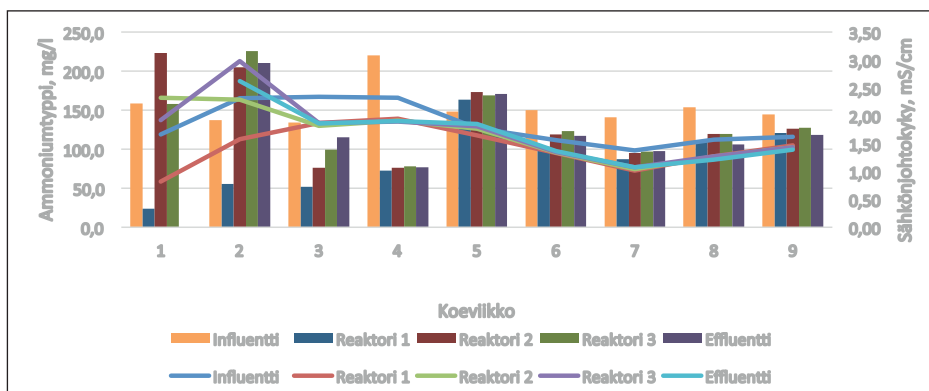
Koeviikko	Päivät	pH				Effluentti
		Influentti	Reaktori 1	Reaktori 2	Reaktori 3	
1	23.-29.4.2018	7,29	6,60	6,51	6,73	
2	30.4.-6.5.2018	8,54	6,89	6,51	6,55	6,83
3	7.-13.5.2018	8,66	6,91	7,18	7,12	7,63
4	14.-20.5.2018	8,74	7,27	7,14	7,26	7,64
5	21.-27.5.2018	7,88	8,30	8,15	8,35	8,38
6	28.5.-3.6.2018	7,53	6,53	7,26	7,63	7,59
7	4.-10.6.2018	7,86	8,11	7,82	7,80	7,92
8	11.-17.6.2018	7,19	7,75	7,60	7,70	7,66
9	18.-24.6.2018	6,97	5,98	6,99	7,12	7,15

Prosessista seurattiin lisäksi Redox-potentiaalia päivittäin, joiden viikkokeskiarvot on esitetty seuraavassa taulukossa. Kun redox-potentiaali on negatiivinen (reaktorit 2 ja 3), kertoo se pelkistymisen tehokkuudesta ja hapettomista olosuhteista. Arvon muuttuessa lähemmäksi nollaa, on mikrobitoiminta hidastunut.

TAULUKKO 2. Redox-potentiaalin viikkokeskiarvot prosessin eri vaiheista.

Koeviikko	Päivät	Redox, mV				Effluentti
		Influentti	Reaktori 1	Reaktori 2	Reaktori 3	
1	23.-29.4.2018	160,9	162,8	-236,7	-209,3	
2	30.4.-6.5.2018	144,5	188,4	-174,3	-170,1	-153,0
3	7.-13.5.2018	138,7	195,7	-147,0	-180,2	-218,4
4	14.-20.5.2018	22,0	142,8	-126,5	-134,8	-71,3
5	21.-27.5.2018	166,6	154,0	-10,3	-43,1	33,3
6	28.5.-3.6.2018	221,5	251,1	-90,3	-113,7	-37,5
7	4.-10.6.2018	228,5	203,0	-188,9	-199,5	-71,5
8	11.-17.6.2018	236,2	216,3	-148,1	-163,9	-87,6
9	18.-24.6.2018	194,7	231,8	-140,9	-156,3	-41,4

Sähkönjohtokyky korreloi suoraan ammoniumin hapettumisen kanssa. Tämä voidaan havaita kuvasta 1, jossa on esitetty ammoniumtyppi pystypalkein ja sähkönjohtokyky viiva-diagrammein. Ammoniumtyypen hapettuminen aerobisessa reaktorissa tapahtuu suhteellisen tehokkaasti ensimmäisten neljän koeviikon ajan (reduktioiden ollessa 60-85 % välillä), hiipuen seuraavilla viikoilla. Tämä johtuu todennäköisesti erilaisesta ammoniumlähteestä. Vastaavasti reaktoreissa kaksi ja kolme vaikuttaa typpipitoinen ympäri ensimmäisten viikkojen ajan, mikä selittää korkeat arvot.



KUVA 1. Typenpoistoprosessin ammoniumtyppi ja sähkönjohtavuus prosessin eri vaiheista.

Ammoniumin hapettumisen tapahtuessa tehokkaasti nitrifikaatiossa eli hapellisessa vaiheessa, tippuu sähkönjohtavuus samassa suhteessa. Ammoniumtyppä tulisi prosessissa olla läsnä 100-300 mg/l; mikäli sitä on liian vähän, johtaa se pH:n laskuun ja mahdollisesti ei-toivottujen bakteerien lisääntymiseen. Vastaavasti liian korkea pitoisuus on toksinen prosessille. Hapettumisessa on lisäksi tärkeää huomioida optimaalinen pH; mikäli pH tippuu arvon 6,7 alapuolelle on nitriitistä merkittävä osa haitallisena typpihapokkeena, mikä inhiboi prosessia. Vastaavasti pH-arvon 7,5 yläpuolella ammoniumtypestä merkittävä osa on ammoniakkinä, mikä on myös bakteerien toiminnalle haitallinen yhdiste.

Nitriitin ja nitraatin muodostumisen seuranta on myös tärkeä osa typenpoistoprosessia, sillä se kertoo samalla nitrifikaation onnistumisesta aerobisessa vaiheessa. Toisin sanoen sekä nitraatti- että nitriittitypen tason tulee nousta hapettumisen vaikutuksesta aerobisessa vaiheessa. Ammoniumtypen hapettuminen tapahtuu nitriitin kautta nitraatiksi. Vastaavasti mikrobiologisen typenpoistoprosessin (ND-prosessi) toimiessa tehokkaasti pelkistyy nitraatti edelleen typpikaasuksi. Seuraavassa taulukossa on esitetty nitraattitasot prosessin eri vaiheista, joista nähdään nitraatin nousevan nitrifikaatiossa ja poistuvan lähes kokonaan (reduktio 90 %) kohti mikrobiologisen prosessin loppua. Nitriittitasoa seurattiin myös, ja se nousi nitrifikaatiossa 50 mg/l tasolle nitraatin tavoin, poistuen kohti prosessin loppua.

TAULUKKO 3. Nitraattitasot prosessin eri vaiheista kerran viikossa mitattuna.

Koeviikko	Päivät	NO ₃ -N, mg/l				
		Influentti	Reaktori 1	Reaktori 2	Reaktori 3	Effluenti
1	23.-29.4.2018	1,2	45,5	18,7	12,8	
2	30.4.-6.5.2018	1,7	54,9	13,2	6,5	2,0
3	7.-13.5.2018	0,2	38,5	0,9	1,2	1,2
4	14.-20.5.2018	1,0	33,4	10,7	1,0	0,7
5	21.-27.5.2018	0,3	16,7	8,3	4,1	7,0
6	28.5.-3.6.2018	0,3	27,0	17,2	11,3	12,5
7	4.-10.6.2018	0,2	14,5	3,1	0,3	1,8
8	11.-17.6.2018	0,6	12,5	5,0	1,2	2,1
9	18.-24.6.2018	0,2	17,8	4,5	1,6	2,8

Denitrifikaatiossa heterotrofiset bakteerit tarvitsevat ulkoisen hiilen lähteen, jona tässä tutkimuksessa käytettiin isopropanolia. Hiilen tasona pidettiin yli 100 mg/l ja sitä lisättiin tarvittaessa, mikäli näytti että mikrobit olivat käyttäneet sen lähes kokonaan. Tulokset orgaanisen hiilen pitoisuuksista prosessianalyyseistä on esitetty seuraavassa taulukossa, josta nähdään nitrifikaation kuluttavan jonkin verran myös hiiltä.

TAULUKKO 4. Orgaanisen hiilen (TOC) pitoisuudet prosessin eri vaiheista.

Koeviikko	Päivät	TOC, mg/l				
		Influentti	Reaktori 1	Reaktori 2	Reaktori 3	Effluentti
1	23.-29.4.2018	200,5	144,0	583,2	293,1	
2	30.4.-6.5.2018	110,2	38,1	635,5	919,6	1092,1
3	7.-13.5.2018	151,2	41,8	89,1	232,8	232,8
4	14.-20.5.2018	176,5	33,8	59,1	63,0	35,1
5	21.-27.5.2018	127,7	11,8	26,2	21,3	29,1
6	28.5.-3.6.2018	115,1	65,2	25,8	34,0	21,1
7	4.-10.6.2018	291,3	56,6	58,9	45,0	56,3
8	11.-17.6.2018	149,8	18,2	16,6	10,6	13,9
9	18.-24.6.2018	115,2	33,1	21,4	11,8	17,3

Kokonaistyyppiä analysoitiin myös kerran viikossa hiilen ohella. Prosessiin syötettiin tasaisesti 180 mg/l tyyppiä sisältävää vettä, mutta kokonaisreduktiot jäivät kohtalaisen alhaisiksi. Tämä johtuu puhtaasti siitä, että ammoniumtyyppistä saatiin vain osa hapettumaan nitraatiksi, vaikka lähes kaikki muodostunut nitraatti pelkistyiikin typpikaasuksi. Typen ja fosforin suhde influentissa säädettiin optimitasolle 100:1.

TAULUKKO 5. Kokonaistypen pitoisuudet prosessin eri vaiheista.

Koeviikko	Päivät	TN, mg/l				
		Influentti	Reaktori 1	Reaktori 2	Reaktori 3	Effluentti
1	23.-29.4.2018	181,8	88,9	204,2	115,8	
2	30.4.-6.5.2018	161,1	146,1	225,6	281,2	304,7
3	7.-13.5.2018	154,3	129,0	94,8	130,3	138,9
4	14.-20.5.2018	180,5	153,4	102,8	95,0	78,9
5	21.-27.5.2018	184,6	210,9	224,9	243,8	237,2
6	28.5.-3.6.2018	174,8	161,9	151,3	153,2	155,3
7	4.-10.6.2018	180,5	135,1	116,6	115,6	118,7
8	11.-17.6.2018	181,6	151,2	148,2	146,0	142,8
9	18.-24.6.2018	180,0	160,0	149,0	152,8	150,7

JOHTOPÄÄTÖKSET

Mikrobiologinen typenpoistoprosessi osoittautui haastavaksi sen pitkän ylösajon ja vahvan mikrobipopulaation kasvattamisen näkökulmasta. Lisäksi havaittiin typenpoiston mikrobien olevan erityisen herkkiä ja alttiita olosuhdemuutoksille sekä herkkiä inhibitiolle. Denitrifikaatio alkoi hyyytä, jos syöttöä nosti eli viipymää kasvatti yli kahden vuorokauden. Käytetty aktiivilietelaitoksen ympäristö ei ollut riittävän tehokasta edesauttamaan mikrobipopulaation syntyä ja kasvua. Jatkoa ajatellen voisi hyvänä ratkaisuna pitää luontaisen kannan kasvattamista denitrifikaatioon, joka voidaan tehdä typpipitoisella vedellä reaktoreissa räytekappaleiden kanssa oikealla hivenainelisyksellä. Tällainen luontaisen kannan kasvatus vie paljon aikaa, mutta muodostuva kanta on paljon vahvempi luonnossa esiintyvään verrattuna.

Nitrifikaatio eli ammoniumtypen hapettuminen nitriitin kautta nitraatiksi oli prosessin kompastuskivi. Kemian stoikiometrian mukaan teoriassa olisi mahdollista hapettaa 88 % ammoniumtyystä nitraatiksi. Tässä tutkimuksessa päästiin lähelle tuota tasoa yhden viikon osalta, mutta valtaosallisesti jäi vielä paljon parannettavaa. Nitrifikaatiossa on erittäin tärkeää, että täytekappaleet ovat oikean kokoisia ja muodostavat reaktoriin riittävän patjakorkeuden. Kappaleet tarjoavat mikrobeille pinnan jossa kasvaa ja monistaa itseään. Lisäksi ilmastuksella on tärkeä rooli liikuttaessaan täytekappaleita pyörteisessä liikkeessä. Biofilmin muodostumisen ja täytekappaleista irtoamisen tulee olla tasapainossa mikrobiologisen prosessin toimivuuden takaamisessa. Tämä taataan ilmastuksen ja kappaleiden liikkumisen avulla. Tutkimuksessa käytetyt ilmastuskivet eivät välttämättä pystyneet takaamaan riittävää ilmastusta, joka saadaan aikaiseksi erikokoisilla ilmakuplilla.

Denitrifikaatio toimi prosessissa tehokkaasti lähes 90 % reduktiolla läpi koko koeajon. Kuitenkin koeajossa havaittiin pH:n säädön olevan elintärkeässä asemassa. pH pyrittiin säätämään nitrifikaation optimaaliselle tasolle (7,5-8,5), mutta hapetuksen tapahtuessa tehokkaasti pH tippuu. Optimaalinen pH denitrifikaatiossa on välillä 6,5-9 ja mikäli siihen syötetään liian hapanta vettä, on se haitallista kyseiseen vaiheeseen. Toteutetussa koeajossa pH vaihteli voimakkaasti nitrifikaatiossa, joten jatkoa ajatellen olisi hyvä tutkittavan veden virrata välialtaan kautta seuraavan vaiheeseen pH:n säädön mahdollistamiseksi. Myös jatkuvaa mittausta esimerkiksi sähkönjohtokykyyn (nitrifikaatio) ja redox-potentiaaliin (denitrifikaatio) tulisi harkita.

OSA 4:

INNOVATIIVISIA RATKAISUJA VEDENPUHDISTUKSEEN, REJEKTIENTEN HYÖTY- KÄYTTÖÖN JA MITTAUS- TEKNIikkaan

THE RECOVERY OF RARE EARTH ELEMENTS FROM WATER BY BIO-POLYMER ADSORBENTS AND THE REDUCTION OF CHROMIUM(VI) BY METAL-ORGANIC FRAMEWORK MATERIALS

Feiping Zhao

Rare earth elements (REEs) are crucial components in advanced materials for many conventional, high-tech and futuristic industries such as fluorescent lamps, lasers, supermagnets, atomic batteries, and engine turbines. (Bonifico et al. 2016, Kim et al. 2015, Zhao et al. 2016) However, the REEs are usually by-products of mining operations and over 85% of the global production of REEs has been supplied by China since the end of the 20th century. (Li et al 2013, Moriwaki 2016, Park 2016) The ever-increasing demand for REEs and limited resources have resulted in soaring prices of REEs in the past few years, such that many countries have considered REEs as strategic resources. (Bauer 2010)

The contamination of water resources by heavy metals and organic pollutants has become one of the biggest current environmental challenges that our world is facing. Among the heavy metals, hexavalent chromium (Cr(VI)) is a common contaminant in surface and ground water discharged from numerous industrial processes, for instance electroplating, tanning, metallurgy, metal finishing, and petroleum refining. Research has shown that concentrations of Cr(VI) higher than 0.1 ppm will bring lethal effects to aquatic life. Various methods such as adsorption, precipitation, membrane filtration, electrochemical process, and photocatalysis have been applied for the wastewater treatment. Among them, photocatalysis has been considered as a promising approach since it realizes the one-pot removal of contaminants from water under light irradiation by using solar/UV light.

This research is aimed to a) develop new environmentally friendly methods to recover rare earth elements from aqueous solutions such as mining wastewater; b) develop efficient methods for the treatment of toxic Cr(VI). The notion of how an industry evolves sustainable and economic ways, such as using biomaterials and solar energy is the focus of this study.

STUDY METHODOLOGY

SYNTHESIS OF CROSS-LINKED CELLULOSE NANOCRYSTAL (CNC)

MATERIALS

Synthesis of TEMPO-CNC: CNC aqueous solution (4 wt%) was dispersed in water under sonication, and then TEMPO and NaBr were added and soaked for 1 h at room temperature. After that NaClO solution (10–15 wt%) was added and the pH was maintained at 10, and then rinsed it to pH neutral.

Synthesis of PEI-CNC: TEMPO-CNC and PEI was dispersed into water with sonication for 30 min. After that N-(3-(dimethylamino)propyl)-N-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDC) and 250 mg of N-hydroxysuccinimide (NHS) were added to each mixture in an orderly manner, followed by stirring at room temperature for 24 h. The obtained PEI-CNC gels were rinsed with 0.1 M HCl and then water, and finally dried.

REE UPTAKE EXPERIMENTS

Mixing the obtained PEI-CNC with low concentration REE solutions (dosage 1 g/L) at designated initial concentrations ranging from 0.05 to 2.0 mmol/L. Further stirring for 4 hours, and then separated by membrane filtration. The REE concentrations before and after adsorption were analyzed by an inductively coupled plasma optical atomic emission spectrometer (ICP-OES).

RECOVERY, REGENERATION AND PRECONCENTRATION STUDIES

The spent adsorbents were regenerated meanwhile the REEs were enriched through the regeneration process. Briefly, 100 mL of 0.18 mmol/L La(III) were mixed with 100 mg of PEI-CNCs (dosage 1 g/L) and agitated for 4 h. After that the saturated adsorbents were separated from the solutions by centrifugation. Subsequently, REEs were eluted using 10 mL of HNO₃ for 10 min. The enriched solutions (10-fold) were analyzed by ICP-OES. The regenerated PEI-CNC adsorbents were neutralized with water and reconditioned for enrichment in succeeding cycles.

SYNTHESIS OF G-C₃N₄, MIL-101(Fe), AND MIL-101(Fe)/G-C₃N₄

Synthesis of g-C₃N₄ powder: 5 g of melamine was added into a crucible covered loosely by a lid and heated in a muffle furnace at 550 °C for 4 h (heating rate of 5 °C /min). After cooling to room temperature, the obtained yellow bulk g-C₃N₄ was grinded into powder in a mortar and re-calcined in an open crucible without lid at 530 °C for 3 h (heating rate of 10 °C /min).

Synthesis of MIL-101(Fe): A mixture of 1.76 g (6.50 mmol) of FeCl₃·6H₂O, 0.54 mg of 1,4-benzenedicarboxylic acid (H₂BDC) (3.25 mmol), and 80 mL DMF was heated at

120 °C for 15 h in a Teflon-lined stainless steel autoclave. After cooling naturally to room temperature, the resulted orange solid was collected by centrifugation and then rinsed by methanol.

Synthesis of MIL-101(Fe)/g-C₃N₄ heterojunction: Dispersing 92 mg of g-C₃N₄ powder (1.0 mmol) in the well-dissolved ferric chloride/H₂BDC mixture. After solvothermal treatment, the resulting solid was subsequently washed by methanol and subjected to the same synthesis procedure as that of MIL-101(Fe).

PHOTOCATALYTIC REDUCTION OF Cr(VI)

The photocatalytic reduction of aqueous Cr(VI) to Cr(III) was carried out at 30 °C in a 80 mL quartz vial containing 20 mg of photocatalyst and 40 mL of 20 mg/L Cr(VI) aqueous solution. The pH of solutions were adjusted with 2 M H₂SO₄. Nitrogen was purged and then 5 mg of (NH₄)₂C₂O₄ (hole scavenger) was added into the solution, followed by stirring in the dark for 1 h to reach sorption equilibrium. The suspensions were irradiated by a 150 W halogen cold light resource (VisiLight® CL150, EU-pistoke) with a 420 nm cut-off filter. During the illumination process, 3 mL solution was collected at a certain time interval and then centrifuged at 7500 rpm for 5 min to remove the suspended catalyst. The Cr(VI) reduction was determined colorimetrically at 540 nm using the diphenylcarbazide (DPC) method with a detection limit of 5 µg/L.

RESULTS

CROSS-LINKED CELLULOSE NANOCRYSTAL (CNC) MATERIALS

It is clear that the PEI cross-linking caused the fibrils to assemble into networks and increasing amounts of PEI produced more stable and higher cross-linked networks. The TEM and SEM images (Fig. 1) suggested that the porous structure and the pore wall could be assigned to the two-dimensional CNC sheet after cross-linking. The as-prepared materials were qualitatively and quantitatively identified by Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometer, conductometric-potentiometric titration method, CHNS/O Analyzer, ζ-potentials, thermogravimetric analysis (TGA) and derivative thermogravimetry (DTG).

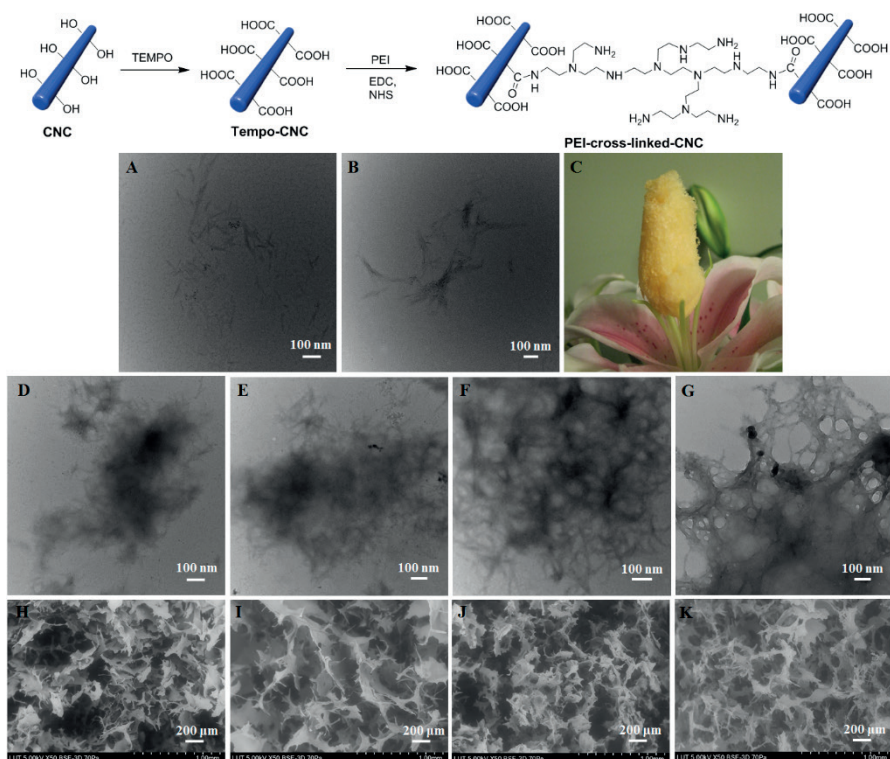


FIGURE 1. TEM images of CNCs (A) and TEMPO-CNCs (B), optical photograph of PEI-CNC3 hydrogel standing on the stamens of a lily flower (C), TEM and SEM images of PEI-CNCs with different amounts of PEI (D-K). (Picture Feiping Zhao)

THE REE UPTAKE OF PEI-CNC

The maximum adsorption capacities of REEs onto PEI-CNC were 0.61–0.72 mmol/g (Fig. 2), which are very comparable to most of the reported and commercial adsorption materials for REEs uptake.

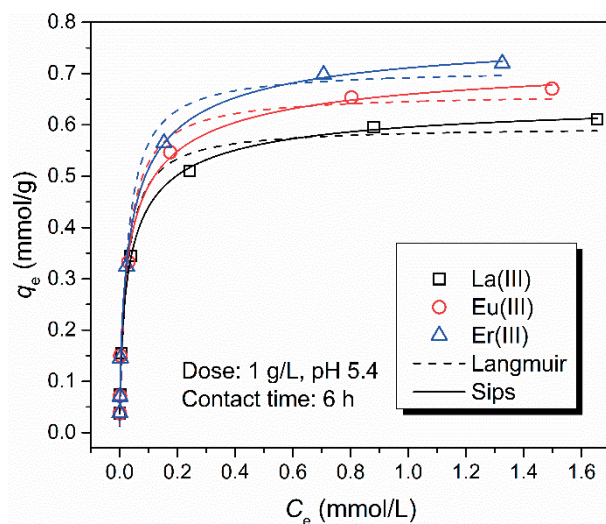


FIGURE 2. Adsorption isotherms of La(III), Eu(III), and Er(III) onto PEI-CNC.

RECOVERY, REGENERATION AND PRECONCENTRATION STUDIES

Efficient regeneration of the spent adsorbent is necessary for its practical application. More significantly, with the purpose of recovery of REEs from diluted solutions, the REE enrichment ability is also an important feature for a promising sorbent. In this study, La(III) was desorbed from PEI-CNC using different concentrations of HNO₃ three times. The results of our research suggested that 0.1 M HNO₃ is an efficient eluent in the case of this study. This also confirms the stability of PEI-CNC in diluted nitric acid media. More importantly, the preconcentration showed that the PEI-CNC can enrich the REEs concentration 10-fold without significant loss.

G-C₃N₄, MIL-101(Fe), AND MIL-101(Fe)/G-C₃N₄

It is clearly shown that MIL-101(Fe) consists of uniform octahedral structure with an average edge length of μm -scale (Fig. 3). The g-C₃N₄ shows a two-dimensional (2D) structure with rugged surface. From the MIL-101(Fe)/g-C₃N₄ composite, it can be seen that the g-C₃N₄ and MIL-101(Fe) components were bonded together with good contact. The as-prepared materials were qualitatively and quantitatively identified by Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometer, X-ray diffraction (XRD), UV-vis diffuse reflectance spectra (UV-vis DRS), photoluminescence spectra (PL).

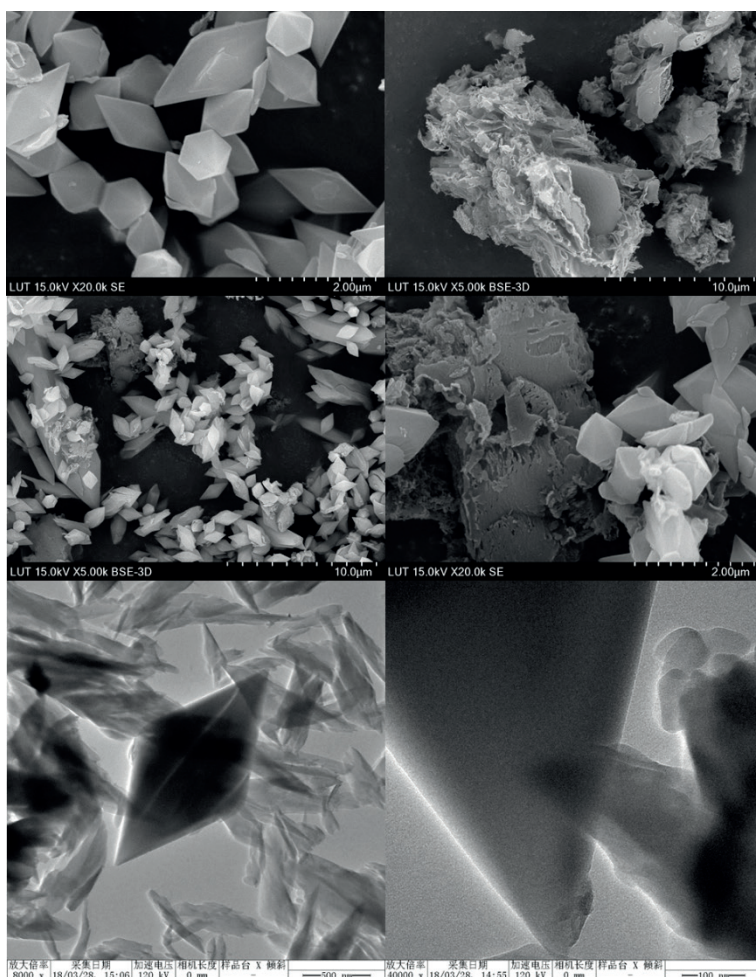


FIGURE 3. SEM and TEM images of MIL-101(Fe) (a), g-C₃N₄ (b), and MIL-101(Fe)/g-C₃N₄ (c-f). (Picture Feiping Zhao)

PHOTOCATALYTIC REDUCTION OF CR(VI) STUDIES

The enhanced photocatalytic mechanism of the MIL-101(Fe)/g-C₃N₄ composite is proposed in Fig. 4. The ferric-oxygen clusters within the substrate MOF of MIL-101(Fe)/g-C₃N₄ can behave as quantum dots surrounded by terephthalate ligands. These organic bridging ligands can serve as antennas to harvest visible light and then effectively transfer the energy to the inorganic ferric-oxygen clusters part. Moreover, the photogenerated electrons on the CB of g-C₃N₄ rapidly migrate to MIL-101(Fe), resulting in efficient carrier separation and thus an enhanced photocatalytic reduction of Cr(VI). Furthermore, the generated holes on the VB of MIL-101(Fe) can rapidly migrate to g-C₃N₄, enhancing the degradation of organic pollutants.

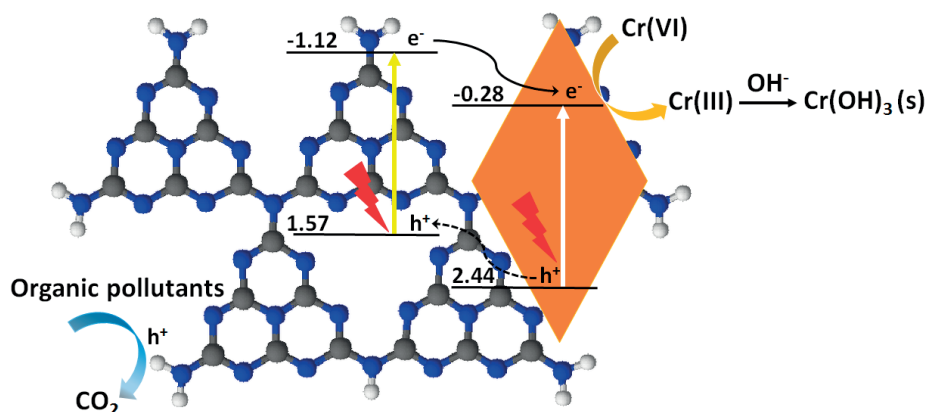


FIGURE 4. Schematic diagram of the enhanced photocatalytic mechanism over the MIL-101(Fe)/g-C₃N₄ composite. (Picture Feiping Zhao)

CONCLUSIONS

The ever-increasing demand for Rare Earth Elements (REEs) due to their increased use in various high-tech and futuristic applications has stimulated the development of new sustainable approaches to efficient REE separation and recovery. This study shows that using PEI as a cross-linker to fabricate cellulose-based materials is a promising strategy for the development of functional sorbents for the separation, recovery, and enrichment of REEs from diluted streams such as wastewater and mining water.

We also developed a hybrid of g-C₃N₄ sustained iron-based metal-organic frameworks of MIL-101(Fe)/g-C₃N₄ heterojunctions in a facile in-situ synthesis approach for simultaneous treatment of Cr(VI) and bisphenol A (BPA). The photocatalytic mechanisms induced by visible light responsive MIL-101(Fe)/g-C₃N₄ were also proposed to demonstrate the simultaneous reduction of Cr(VI) and oxidation of bisphenol A on it.

REFERENCES

- Bonificio, W., Clarke, D. 2016. Rare-Earth Separation Using Bacteria. *Environmental Science and Technology Letter*, 3, 180–184.
- Kim, D., Powell, L., Delmau, L., Peterson, E., Herchenroeder, J., Bhawe, R. 2015. Selective Extraction of Rare Earth Elements from Permanent Magnet Scraps with Membrane Solvent Extraction. *Environmental Science and Technology*, 49, 9452–9459.
- Zhao F., Repo, E., Meng, Y., Wang, X., Yin, D., Sillanpää, M. 2016. An EDTA- α -cyclodextrin material for the adsorption of rare earth elements and its application in preconcentration of rare earth elements in seawater. *Journal of Colloid and Interface Science*, 465, 215–224.
- Li, C., Zhuang, Z., Huang, F., Wu, Z., Hong, Y., Lin, Z. 2013. Recycling Rare Earth Elements from Industrial Wastewater with Flowerlike Nano-Mg(OH)₂. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5, 9719–9725.
- Moriwaki, H., Masuda, R., Yamazaki, Y., Horiuchi, K., Miyashita, M., Kasahara, J., Tanaka, T., Yamamoto, H. 2016. Application of Freeze-Dried Powders of Genetically Engineered Microbial Strains as Adsorbents for Rare Earth Metal Ions. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8, 26524–26531.
- Park, D., Reed, D., Yung, M., Eslamimanesh, A., Lencka, M., Anderko, A., Fujita, Y., Riman, R., Navrotsky, A., Jiao, Y. 2016. Bioadsorption of Rare Earth Elements through Cell Surface Display of Lanthanide Binding Tags. *Environmental Science and Technology*, 50, 2735–2742.
- Bauer, D., Diamond, D., Li, J., Sandalow, D., Telleen P., Wanner, B. Critical Materials Strategy, U.S. Department of Energy, 2010.

SÄHKÖSAOSTUSMENETEL- MÄ TYPENYHDISTEIDEN JA FLUORIDIN POISTOON

Eero Antikainen, Tero Reijonen

iFORMINE – Innovatiiviset kaivosvesien puhdistusratkaisut ja ekotehokkaat pilotoinnit – hankkeen tavoitteena on kehittää uusia ratkaisuja kaivosten vesien hallintaan ja vesien puhdistukseen. Yleisesti kaivosteollisuuden vesien puhdistuksen haasteita ovat vesien sisältämät suuret pitoisuudet sulfaattia, typen yhdisteitä ja metalleja. Varsinkin typen poisto on haasteellista ja siihen pyritään löytämään ja kehittämään uusia menetelmiä.

Yara Suomi Siilinjärven tehtaat on yksi kolmesta Yara Suomen tuotantolaitoksista. Siilinjärven toimipaikalla on fosfaattikaivos ja kemian tehtaat. Fosfaattikaivos on Länsi-Euroopan ainoa toimiva fosfaattikaivos. Siilinjärven päätuotteita ovat pelto- ja metsälannoitteet, apatiitti ja fosforihappo. Apatiittia käytetään fosforihapon valmistukseen. Fosforihappoa puolestaan käytetään lannoitteiden ja rehufosfaattien raaka-aineena. Siilinjärven toimipaikan vesissä on paljon fosfaattia ja typenyhdisteitä sekä joitakin metalleja kuten esimerkiksi fluoria, joiden määrät ja suhteet vaihtelevat vesijakeiden välillä. Tässä julkaisussa esitetään sähkösaostuksen teoria sekä Yaran vesien puhdistuksen testauksessa saavutetut tulokset typen ja fluoridin poiston osalta.

SÄHKÖSAOSTUS

Sähkösaostusta eli sähkökoagulaatiota pidetään houkuttelevana vaihtoehtona teollisuuden jätevesien puhdistukseen tai vaihtoehtona kemialliselle koagulaatiolle laajojen ja monipuolisten käyttömahdollisuuksien takia. Sähkösaostuksella pystytään poistamaan tehokkaasti orgaanisia yhdisteitä, kiintoainetta ja metalleja. Sähkösaostuksen käyttöä kuitenkin rajoittaa sähköön kallis hinta ja suuret alkuinvestointikustannukset. Sähkösaostuksen käyttö vaatii tarkan kohdekohtaisen optimoinnin energiakulutuksen minimointiin ja mahdollisimman suuren vesimassan puhdistamiseen nopeasti ja tehokkaasti (Kivisaari 2009 & Montonen 2017).

Sähkösaostuksen toimintaperiaate on sama kuin kemiallisen saostuksen, ero on koagulantin lisäystavassa. Sähkösaostuksessa koagulantin annostelu on jatkuvaa. Sähkösaostuksessa sähkövaraukselliset partikkelit neutraloituvat ja flokit muodostuvat sähkökentässä elektrodeilta vapautuvien koagulanttien jatkoreaktioissa eikä prosessiin lisätä teollisesti valmistettuja elektrolyyttejä. Sähkösaostuksessa yleensä anodi- ja katodikkappaleet on valmistettu alumiinista tai raudasta. Sähkökennossa kulkevan sähkövirran vaikutuksesta

anodilla tapahtuu elektrolyyttistä hapettumista, jonka tuloksena elektrolyyttiliuokseen liukenee metalli-ioneja. Nämä ovat anodin materiaalista riippuen joko Fe^{2+} tai Al^{3+} -ioneja. Veden ja metalli-ionien hydrolyysissä muodostuu polymeerisiä metallihydrokseja, jotka voivat metalli-ionien tavoin reagoida muiden läsnäolevien molekyylien kanssa hydrolyysi-, elektrolyysi- ja ionisaatioprosesseissa tai muodostaa vapaita radikaaleja (Kivisaari 2009).

Elektrolyysin alkuvaiheessa liuoksessa epäpuhtauksina olevat kationiset metallit pelkistyvät katodilla ja kerrostuvat katodin pinnalle. Sähkösaostuksessa elektrolyysin edetessä anodilta vapautuvien metalli-ionien määrä ja metallihydroksidien muodostuminen voimistuvat nopeasti, jolloin epäpuhtauksien saostuminen ja poistuminen liuosfaasista kiihtyy. Elektrodeilla muodostuu veden elektrolyyttisissä reaktioissa kaasukuplia. Koaguloituneet flokit kiinnittyvät katodilla muodostuviin vetykupliin (H_2) ja nousevat kuplavirran mukana nesteen pinnalle (flotaatio). Anodireaktioissa vapautunut happi puolestaan johtaa hydrokssyli-ionien (OH^-) muodostumiseen. Sähkökoagulaation katodireaktioiden vuoksi tapahtuu koaguloitumisen kanssa samanaikaisesti sähköflotaatiota, joka tehostaa flokkien erottumista puhdistettavasta vedestä. Flotaation lisäksi koaguloituneet epäpuhtaudet poistuvat vesifaasista sedimentoitumalla eli laskeutumalla gravitaatiovoiman johdosta reaktorin pohjalle. Syntynyt sakka eli liete sisältää metalleja ja suoloja sekä vedestä poistettuja epäpuhtauksia. Jäteliete eristetään vesifaasista, esikäsitellään, kuivataan ja poltetaan joko puhdistamalla tai jätteidenkäsittelylaitoksissa (Kivisaari 2009).

SÄHKÖSAOSTUKSEN TULOKSET

Sähkösaostuksen laboratoriomittakaavan testaukset tehtiin Savonia-ammattikorkeakoulun Ympäristötekniikan vesilaboratoriossa kevään ja kesän 2017 aikana. Sähkösaostusmenetelmän toimivuutta testattiin käyttämällä prosessissa rautalevy- ja alumiinilevyelektrodeja sekä näiden yhdistelmää. Myös hiekkasuodatuksen sekä aktiivihiilisuodatuksen vaikutusta saostuksen jälkeiseen veden puhdistumiseen testattiin pilotoinnin aikana. Pilotoinnissa sähkösaostusmenetelmän vesienpuhdistuksen onnistumista seurattiin spektrofotometrisesti sulfaatin, fluoridin, kokonaisfosforin osalta sekä kokonaistyyppi määritettiin standardin SFS 1484:1997 mukaisesti.

Pilotoinnissa sähkösaostusmenetelmällä testattiin Yara Suomi Oy:n Siilinjärven tehtaiden kolmea eri vesijaetta. Vesijakeita käsitellään tässä raportissa nimillä A, B ja C, koska vesijakeiden tarkemmat tiedot ovat luottamuksellisia. Vesijakeet olivat keskenään kuitenkin hyvin erilaisia, jotta saataisiin tarkempi kuva sähkösaostuksen toimivuudesta erilaisille vesille.

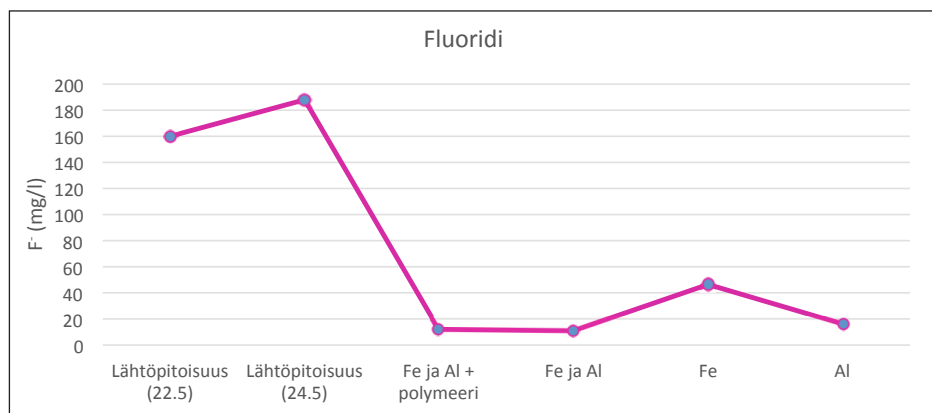
Sähkösaostusmenetelmällä saatiin lupaavia puhdistustuloksia vesijakeelle A. Saadut puhdistustulokset on esitetty seuraavassa taulukossa (Taulukko 1).

TAULUKKO 1. Vesijakeen A puhdistustulokset.

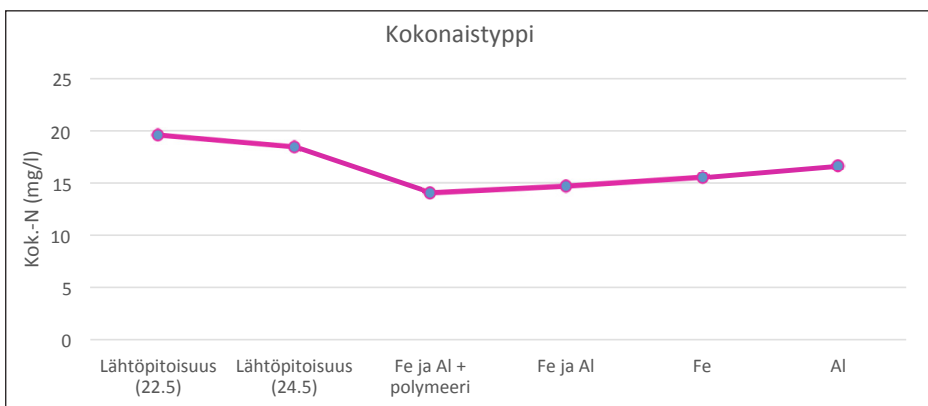
	Sulfaatti (mg/l)	Fluoridi (mg/l)	Kok. fosfori (mg/l)	Kok. typpi (mg/l)
Lähtöpitoisuus	670	16,9	8,5	940
Fe	611	14,7	0,4	844
Fe + hiekkasuodatus	496	9,1	<0,05	691
Al	353	0,8	<0,05	667
Al + hiekkasuodatus	239	2,3	<0,05	471
Al ja Fe	380	1,7	<0,05	685
Al ja Fe + hiekkasuodatus	319	1,4	<0,05	572

Vesijakeesta saatiin poistettua fluoridia parhaimmillaan 95 % reduktiolla ja fosfori lähes kokonaan, yli 99 % reduktiolla. Nämä puhdistustulokset saatiin käyttämällä alumiinilevy-elektrodeja. Hiekkasuodatuksella saatiin tehostettua puhdistusta verrattuna pelkästään alumiini-elektrodilla ajettuihin tuloksiin varsinkin sulfaatin ja typen osalta. Tosin fluoridin osalta pelkästään alumiinilevy antaa hieman paremman puhdistustuloksen. Sulfaatin reduktio oli parhaimmillaan 64 % ja typen osalta noin 50 %. Typen osalta puhdistustulos jakautui eri yhdisteiden kesken siten, että ammoniumtyppi ($\text{NH}_4\text{-N}$) poistui 45 % reduktiolla ja nitraattityppi ($\text{NO}_3\text{-N}$) 56 % reduktiolla.

Vesijakeelle B sähkösaostusmenetelmä toimi hieman huonommin kuin jakeelle A. Fluoridin osalta päästään kuitenkin 94 % reduktioihin ja kokonaisfosforin osalta noin 90 % reduktioon. Kuvassa 1 on esitetty puhdistustuloksia fluoridin osalta käyttäen eri prosessikombinaatioita.

**KUVA 1.** Vesijakeen B puhdistustuloksia eri prosessikombinaatioilla.

Sulfaatin ja typen poistoon sähkösaostusmenetelmä ei toiminut yhtä hyvin kuin jakeelle A, reduktioiden jäädessä sulfaatin osalta 35 % tasolle ja typen osalta 24 % tasolle. Kuvassa 2 on esitetty kokonaistypen tuloksia jakeelle B käyttäen eri saostusmateriaaleja.



KUVA 2. Kokonaistypen puhdistustuloksia.

Vesijae C osoittautui happamuutensa takia hyvin vaikeaksi käsiteltäväksi sähkösaostuslaitteistolla. Suoritetuissa kokeissa lauhdevettä laimennettiin puoleen järvivedellä, mutta siltikään prosessia ei saatu toimimaan kunnolla kyseiselle vesijakeelle. Jakeen C osalta tarvitaan vielä lisätutkimuksia teknologian toimivuuden todentamiseksi.

JOHTOPÄÄTÖKSET

Sähkösaostusmenetelmällä saatiin lupaavia puhdistustuloksia kaivos- ja kemianteollisuuden vesien käsittelyyn. Runsaasti tyypeä sisältävistä vesistä saatiin poistettua tyypeä noin 50 %. Fosfori ja fluoridi saatiin poistettua lähes kokonaan ja sulfaattipitoisuudesta leikattiin yli 60 %. Menetelmän käyttöä vesien käsittelyssä puoltaa suhteellisen suurien vesimassojen käsittely nopeasti. Myös prosessin operointi on kohtuullisen yksinkertaista. Menetelmän toimivuutta tulisi kuitenkin testata pidemmällä koeajoilla ja erilaisilla prosessiparametreilla sekä kenttäpilotoinneilla käytännön kohteissa. Menetelmän toimivuus täytyy optimoida hyvin tarkasti kullekin vesijakeelle erikseen huomioiden vesien kemialliset ominaisuudet.

LÄHTEET

Kivisaari H. (2009). Sähkökoagulaatio hartsihappoja ja kuparia sisältävien jätevesien puhdistusmenetelmänä, Pro Gradu-tutkielma, Jyväskylän yliopisto, Suomi.

Montonen I. (2017). Magneettierottimen soveltuvuus sähkökoagulaatioissa syntyneen sakan käsittelyyn, Tekniikan kandidaatintyö, Lappeenrannan teknillinen yliopisto LUT, Suomi.

KAIVOSSAKKOJEN STABILOINTI PÄÄLLYSTÄMÄLLÄ

Juhani Turunen

Kaivosteollisuus tuottaa suuria määriä erilaista kuona- ja sivutuotemateriaalia, esimerkiksi jättekipsiä, pasutetta ja rikastushiekkaa. Jo yksittäinen rikastamo saattaa tuottaa vuodessa miljoonia tonneja hyötykäyttöön huonosti tai ei lainkaan kelpaavaa jätettä, joka joudutaan varastoimaan periaatteessa lopullisesti. Kasavarastointi ulkoilmassa tuo kuitenkin mukanaan ongelmia. Sadevesi voi liuottaa varastoidusta aineksesta haitallisia metalleja tai yhdisteitä, jotka kulkeutuvat maaperään, pohjavesiin ja vesistöihin. Tyypillisiä haitallisia aineita ovat esimerkiksi fosfaatti, sulfaatti, arseeni, kupari ja sinkki. Toisaalta kasojen usein hienojakoinen aines saattaa pölytä kuivissa ja tuulisissa olosuhteissa ja kulkeutua tuulen mukana aiheuttaen vähintäänkin esteettistä haittaa. Uusien kasojen perustamisen yhteydessä voidaan huolehtia siitä, että kaikki suotovesi otetaan talteen ja käsitellään asianmukaisesti. Vanhoissa kasoissa ei kuitenkaan ole nykyaikaisia pohjarakenteita, joten suotovesiä ei välttämättä saada lainkaan talteen. Toisaalta pölyämishaittoja voidaan tehokkaasti vähentää maisemoinnilla, mutta aktiivisessa käytössä olevaa aluetta ei tietenkään voida maisemoida. Maisemoinnissa kasvillisuus saattaa myös vähentää metallien siirtymistä ympäristöön (Mendez et al. 2008).

Yksi tapa vähentää kasalta liukenevan haitallisen aineksen määrää olisi päällystää kasa sellaisella materiaalilla, joka estää sade- ja sulamisveden pääsyn kasan sisälle ja ohjaa veden kulkemaan kasalta pois päin. Toisaalta päällystäminen sopivalla materiaalilla vähentäisi pölyämishaittoja. Vaatimuksena tällaiselle päällysteelle on helppo käsiteltävyys, ympäristöturvallisuus, vuosien säänkestävyys ja suhteellisen edullinen hinta. Esimerkiksi sementtiä (Choi et al. 2009, Rachman et al. 2018) ja alkalikäsiteltyä metakaoliinia (Kiventerä et al. 2018) on käytetty stabiloivana sideaineena vähentämään haitallisten metallien liukenemista kaivosjätteistä.

Tämän tutkimuksen tarkoituksena oli selvittää, voidaanko poltettua kalkkia (CaO) ja kipsiä (CaSO_4) käyttää hyödyksi kaivosjättekasojen päällystysstabiloinnissa vähentämään sade- ja sulamisveden aiheuttamaa haitallisen aineen liukenemista. Tutkimuksen kohteina olivat erään kaivoksen/rikastamon jättekipsi, pasute ja rikastushiekka.

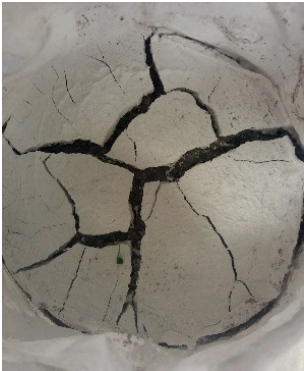
TUTKIMUKSEN SUORITUS

PÄÄLLYSTEMATERIAALIN VALINTA

Ensimmäiset esitestit osoittivat, että pelkkä kalkkimaito (Ca(OH)_2) ja siitä kiteytyvä kalsiumkarbonaattipäällyste halkeilee voimakkaasti (kuva 1), eikä siten sovellu päällysteeksi.

Tämän jälkeen tehtiin kolme erilaista päällystyslaastia taulukon 1 mukaisesti. Päällystettä kasteltiin kovettumisen aikana (2 viikkoa). Kuvasta 2 nähdään, että ehjä ja vähiten kutistunut päällyste saadaan aikaan laastilla, jossa on vain kipsiä ja kalkkimaitoa (päällyste 3). Toisaalta myös CaO:n vähentäminen laastireseptissä on vaikuttanut edullisesti. Jatkoon ensimmäiseksi päällystemateriaaliksi valittiin CaO/kipsi.

Myöhemmässä vaiheessa kipsiä lämpökäsiteltiin uunissa 140°C:n lämpötilassa vuorokauden ajan, jolloin saatiin aikaiseksi hemihydraattikipsiä $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Veden lisäyksen jälkeen kipsi muuttuu jälleen dihydraattikipsiksi $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Lämpökäsitellystä kipsistä valmistettiin toinen tutkittava päällystemateriaali.



KUVA 1. CaCO_3 -päällyste (kuva Juhani Turunen).

TAULUKKO 1. Päällystereseptit.

	1. päällyste	2. päällyste	3. päällyste
Vesi, ml	500	500	550
CaO, g	200	170	200
Rikastushiekka, g	300	500	0
Kipsi, g	0	0	300



KUVA 2. Kolme päällystettä 2 viikon kovettumisen jälkeen (kuva Juhani Turunen).

PÄÄLLYSTEIDEN PURISTUSLUJUUDET

Päällysteiden puristuslujuutta testattiin standardin SFS-EN 12390-3 mukaisesti ja tiheyden määrittäminen standardin SFS-EN 12390-7 mukaisesti siten, että massa määritetään vastaanottotilassa ja tilavuus käyttäen todellisia mittoja. Koekappaleiden mittauksessa käytettiin standardin SFS-EN 12390-3 liite B:n mukaista menettelyä. Normikuution 100*100*100 mm tulokset on muutettu vastaamaan 150 mm:n normikuutiota vastaavaksi Betoninormit 2016, BY65 mukaisesti. Koekappaleet testattiin muottipinnoilla ja niitä säilytettiin laboratorioissa, jossa lämpötila oli noin 20°C.

KOEJÄRJESTELY ULKOILMASSA

Tutkimusta varten valmistettiin polykarbonaattilieriöitä, joissa oli rei'itetyt alapohjat. Lieriön sisään laitettiin vettä läpäisevä kangassukka, joka täytettiin tutkittavalla jättemateriaalilla. Sade- ja sulamisvesi pystyi joko menemään jätteen läpi ja/tai ohitse päätyen lopulta samaan allastilaan, josta kokonaisvesimäärä saatiin talteen. Ensimmäisessä vaiheessa tehtiin jätekipsille (3800g), rikastushiekalle (6150g) ja pasuttelelle (5250g) noin 4 cm:n paksuiset CaCO_3 /kipsipäällysteet ja kullekin referenssi ilman päällystettyä. Lieriöt sijoitettiin katolle tammikuussa 2017 (kuva 3).

Toisessa vaiheessa tehtiin vain jätekipsille (3800g) noin 4 cm:n vahvuinen päällyste lämpökäsittelystä kipsistä sekä tälle referenssi ilman päällystettyä. Nämä asetettiin katolle ulkoilmaan elokuussa 2017.



KUVA 3. Tutkimusjärjestely ulkoilmassa (kuva Juhani Turunen).

VESINÄYTTEIDEN METALLIPITOISUUDET

Metallimääritykset tehtiin NexION 350D ICP-MS spektrometrillä KED-menetelmällä Itä-Suomen yliopiston farmasian laitoksella.

TULOKSET

PÄÄLLYSTEIDEN PURISTUSLUJUUS

Erilaisten päällystereseptien puristuslujuudet on esitetty taulukossa 2. Kuten taulukosta 2 nähdään, kipsin lämpökäsittelyksi riittää 140°C. Lämpökäsittely 200°C:ssa (tuloksena anhydraattikipsi CaSO_4) ei ole parantanut puristuslujuutta. Toisaalta poltetun kalkin lisääminen anhydraattikipsiin on pienentänyt oleellisesti puristuslujuutta, joten puhtaan kipsin käyttö on perusteltua korkeaa lujuutta ajatellen.

TAULUKKO 2. Päällysteseosten puristuslujuudet ja tiheydet.

Kipsi	CaO %	Ikä d	Max kuorma kN	Tasomaisuus	Suorakulmaisuus	Muunnettu puristuslujuus K150 MPa	Tiheys kg/m ³
140°C	0	36	17,4	Ei täyty	Täyttyy	1,8	890
140°C	0	36	42,0	Ei täyty	Ei täyty	3,9	920
140°C	0	36	44,6	Ei täyty	Täyttyy	4,1	890
200°C	0	36	18,1	Ei täyty	Täyttyy	1,7	850
200°C	0	36	25,4	Ei täyty	Täyttyy	2,3	900
200°C	50	36	3,8	Ei täyty	Täyttyy	0,4	800
200°C	50	36	3,8	Täyttyy	Täyttyy	0,4	820

VESINÄYTTEIDEN METALLIPITOISUUDET

Taulukossa 3 on esitetty toukokuussa 2017 lieriöitten pohjalta talteenotettujen vesinäytteiden metallipitoisuudet. Pasutteiden osalta määrittämiä ei voitu tehdä, koska lieriöitten pohjalle ei ollut kerääntynyt yhtään vettä. Taulukosta nähdään, että päällystämällä on ollut metallipitoisuuksia pienentävä vaikutus sekä jätekipsin että rikastushiekan osalta. Jätekipsin päällystäminen on tehokkaasti vähentänyt mm. fosforin, rikin, natriumin, kaliumin, magnesiumin ja arseenin liukenemista.

TAULUKKO 3. Metallimääritykset talteenotetuista vesistä (toukokuu 2017).

	Ca (mg/l)	K (mg/l)	Mg (mg/l)	Mn (mg/l)	Na (mg/l)	P (mg/l)	S (mg/l)
Kipsi, päällystetty	471	92,6	507	22,6	319	1500	448
Kipsi, päällystämätön	138	2,39	3,53	0,028	5,9	1,13	105
Rikastushiekka, päällystetty	17	1,69	0,551	0,042	1,4	<0,1	5,24
Rikastushiekka, päällystämätön	222	10,9	7,47	0,031	14,1	<0,1	191
	Ag (mg/l)	Al (mg/l)	As (mg/l)	B (mg/l)	Ba (mg/l)	Be (mg/l)	Cd (mg/l)
Kipsi, päällystetty	<0,02	1,49	0,863	<0,1	<0,02	<0,01	0,028
Kipsi, päällystämätön	<0,02	0,235	<0,05	<0,1	<0,02	<0,01	<0,02
Rikastushiekka, päällystetty	<0,02	<0,2	<0,05	<0,1	<0,02	<0,01	<0,02
Rikastushiekka, päällystämätön	<0,02	0,293	<0,05	<0,1	<0,02	<0,01	<0,02
	Fe (mg/l)	La (mg/l)	Li (mg/l)	Mo (mg/l)	Ni (mg/l)	Pb (mg/l)	Rb (mg/l)
Kipsi, päällystetty	<0,5	<0,02	0,158	<0,02	0,682	<0,05	0,173
Kipsi, päällystämätön	<0,5	<0,02	0,043	<0,02	<0,02	<0,05	<0,05
Rikastushiekka, päällystetty	<0,5	<0,02	0,033	<0,02	<0,02	<0,05	<0,05
Rikastushiekka, päällystämätön	<0,5	<0,02	0,028	<0,02	0,039	<0,05	<0,05
	Y (mg/l)	Zn (mg/l)	Zr (mg/l)	V (mg/l)	Zn (mg/l)	Cu (mg/l)	Ti (mg/l)
Kipsi, päällystetty	<0,01	11,4	<0,02	<0,02	11,4	1,06	<0,02
Kipsi, päällystämätön	<0,01	0,07	<0,02	<0,02	0,07	<0,02	<0,02
Rikastushiekka, päällystetty	<0,01	0,159	<0,02	<0,02	0,159	0,027	<0,02
Rikastushiekka, päällystämätön	<0,01	0,316	<0,02	<0,02	0,316	0,057	<0,02
	Cr (mg/l)	Sc (mg/l)	Si (mg/l)	Co (mg/l)	Sb (mg/l)	Sr (mg/l)	
Kipsi, päällystetty	0,037	<0,01	16,4	1,01	<0,2	21,7	
Kipsi, päällystämätön	<0,02	<0,01	0,581	<0,02	<0,2	2,64	
Rikastushiekka, päällystetty	<0,02	<0,01	<0,5	<0,02	<0,2	0,297	
Rikastushiekka, päällystämätön	<0,02	<0,01	1,75	<0,02	<0,2	4,68	

Uudet näytteet kerättiin marraskuussa 2017 ja tehtiin metallimääritykset. Nyt vesinäytteet saatiin myös pasutteen osalta samoin kuin lämpökäsitellyn kipsipäällysteen osalta. Metallimääritysten tulokset ovat ristiriitaisia, eikä aineiston perusteella voi vetää mitään johtopäätöksiä päällystämisen vaikutuksesta. Todennäköisiä syitä voivat olla sade- ja sulamisvesien epätasainen jakaantuminen, päällysteiden rapautuminen, sivuvirtauksen aiheuttama metallien liukeneminen, veden haihtuminen astian pohjalta ja jäteainesten suuri vedenpidätyskyky.

Havaittiin, että kalsiumkarbonaatti/kipsipäällysteet olivat rapautuneet voimakkaasti (kuva 4). Sen sijaan lämpökäsitellystä kipsistä valmistettu päällyste oli säilynyt täysin ehjänä (kuva 5).



KUVA 4. Kalsiumkarbonaatti/kipsipäällysteet (kuva Juhani Turunen).



KUVA 5. Lämpökäsitellystä kipsistä valmistettu päällyste (kuva Juhani Turunen).

JOHTOPÄÄTÖKSET

- $\text{CaCO}_3/\text{CaSO}_4$ -päälyste rapautui voimakkaasti. Sen sijaan lämpökäsittelystä kipsistä valmistettu päälyste oli lujaa, kesti vaurioitumatta säätiloja, eikä pölynnyt.
- Kipsin mahdollisena haittapuolena on sulfaatin liukeneminen ajan kuluessa.
- Ristiriitaisten tulosten takia päälystämisen pitkäkestoisia etuja ei voitu todistaa.
- Erilaisten päälysteseosten valmistamista ja säänkestävyyden tutkimista kannattaisi jatkaa.
- Tutkimusjärjestely tulisi toteuttaa suuremmassa mittakaavassa useiden vuosien ajan (esim. 10m^3 päälystetty ja päälystämätön jäteaineskasa, joissa suoto- ja ylimeno-vesien talteenotto).

LÄHTEET

Choi, W.H., Lee, S.R., Park, J.Y., Cement based solidification/stabilization of arsenic-contaminated mine tailings. *Waste Management* 29 (2009) 5, 1766-1771.

Kiventerä, J., Lancellotti, I., Catauro, M., Poggetto, F.D., Lionelli, C., Illikainen, M., Alkali addition as a new option for gold mine tailings inertization. *Journal of Cleaner Production* 187 (2018), 76-84.

Mendez, M.O., Maier, R.M., Phytostabilization of mine tailings in arid and semiarid environments – an emerging remediation technology. *Environmental Health Perspectives*. 116 (2008) 3, 278-283.

Rachman, R.M., Bahri, A.S., Trihadiningrum, Y., Stabilization and solidification of tailings from traditional gold mine using Portland cement. *Environmental Engineering Research*. 23 (2018) 2, 189-194.

NOVEL SOLUTIONS FOR THE MEASUREMENT OF WATER INTENSIVE PROCESSES

Ekaterina Nikolskaya, Mika Liukkonen, Yrjö Hiltunen

INTRODUCTION

Water intensive processes are widely used in the pulp and paper, mining, and food industries, as well as in water and wastewater treatment. These processes are based on the interaction between the particles of basic material within aqueous substance. Tightening requirements for the environmental quality of mining and process waters necessitate the development of more efficient purification methods. However, today's commercially available water quality measurements are not able to cope with certain significant contaminants like metal and sulfate concentrations in real time. In addition, presently used water quality monitoring systems require regular maintenance and calibration, which reduces their cost-efficiency.

High-resolution nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy is one of the most informative analytical method in chemistry, but it is difficult to apply it to online process control in practice. Time domain nuclear magnetic resonance method (TD-NMR) is becoming highly attractive for industrial applications due to relatively low price, mobility, easy operating, and simple sample preparation procedure.

In this project, the TD-NMR technology has been utilized for monitoring the concentrations of metal ions in water-based solutions. The main concentration has been on paramagnetic ions such as Mn, Cu, Fe and Ni, which are the principal metal components in mining waters. Both test samples consisting of different concentrations of single metals and mixtures of them, and real mining water samples have been used in the demonstrations.

RESULTS

MEASUREMENT SYSTEM

Time domain nuclear magnetic resonance method (TD-NMR) is becoming highly attractive for industrial applications due to relatively low price, mobility, easy operating, and simple sample preparation procedure. The most successful applications of TD-NMR confirmed by international standards are solid fat content determination in food and water and oil content in oilseeds. Moreover, NMR is sensitive to the presence of paramagnetic ions, which makes it a potentially applicable technology for measuring metal concentrations in mining waters.

The developed measurement system for metals in water can be seen in Fig. 1. The system is based on the TD-NMR technology.



FIGURE 1. The measurement system developed. The magnet is located in the lower protective box, whereas the measurement electronics and PC are located in the upper one. (Kuva Yrjö Hiltunen)

RELAXIVITY OF SINGLE METAL COMPONENTS

The relaxivity of metal ion reflects how the relaxation rates of a solution change as a function of concentration $[C]$. Since a metal ion may affect the two relaxation rates (R_1 and R_2) individually, there are two corresponding relaxivities, denoted by r_1 and r_2 . By definition

$$R_1 = r_1 \cdot [C] + \text{constant1} \quad \text{and} \quad R_2 = r_2 \cdot [C] + \text{constant2}$$

Since R_1 and R_2 are given in seconds^{-1} and $[C]$ is measured in milligrams per liter, r_1 and r_2 have the units of l/mg s . Relaxivity depends on the temperature, field strength, and the substance within which the metal ion is dissolved.

In this report, we have concentrated on the relaxation rate R_2 , and the relaxivities r_2 for several metal ions are determined. The results are presented in Table 1. It can be summarized that the measurement of the concentrations of single metals works very accurately in laboratory conditions.

TABLE 1. r_2 relaxivities for metal ions obtained in water solution by NMR

Metal ion	Relaxivity r_2 (l/mg s)
Mn ²⁺	0.8176
Fe ³⁺	0.2880
Fe ²⁺	0.0119
Cu ²⁺ (CuSO ₄)	0.0149
Cu ²⁺ (CuCl ₂)	0.0144
Ni ²⁺	0.0124
Zn ²⁺	0.0007

EFFECT OF PH ON THE STATE OF METALS IN LIQUID

To simulate the effect of metal precipitation, some laboratory measurements were conducted. In these tests, the relaxation rates R_2 of Fe^{3+} were measured as a function of the pH. The pH of the solution was increased by adding some sodium hydroxide (NaOH). The initial concentrations of ions was 40 mg/l at pH 1. The values of the relaxation rate R_2 for Fe^{3+} are shown in Fig. 2. The concentrations of Fe^{3+} were then calculated by using R_2 and r_2 values (See r_2 value in Table 1.). The calculated concentrations of Fe^{3+} as a function of pH are shown in Fig. 3.

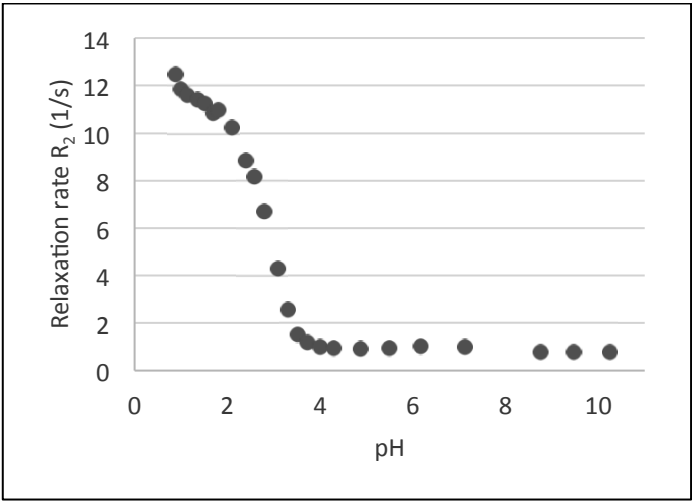


FIGURE 2. Relaxation rate R_2 as a function of pH. The initial concentration of Fe^{3+} was 40 mg/l.

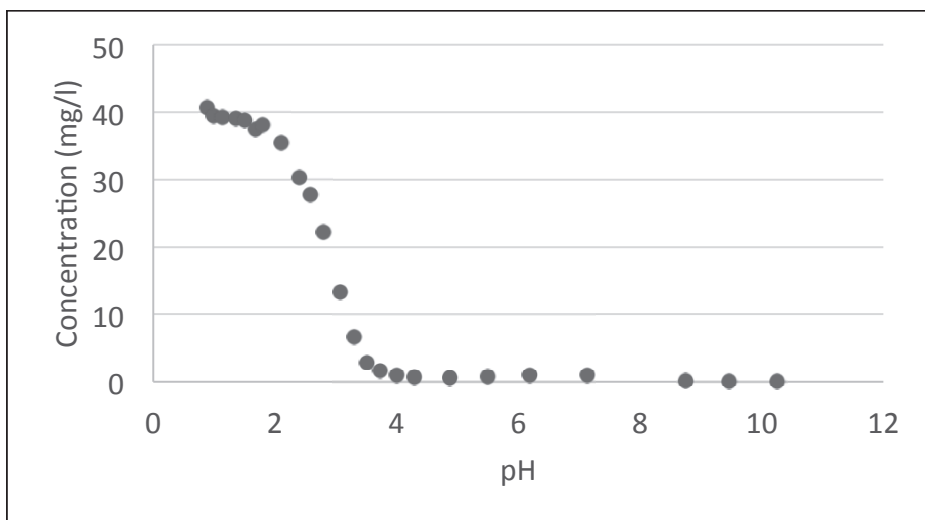


FIGURE 3. Fe^{3+} concentration as a function of the pH, calculated by R_2 measurements and the relaxivity presented in Table 1.

MIXTURES OF METAL IONS

In real-world conditions, metals in waters typically exist in mixtures of several metal components. Therefore, mixtures of Mn^{2+} and Fe^{3+} were also measured in this project. Relaxation rates of two mixtures consisting of Fe and Mn (Fe^{3+} 20 mg/l + Mn^{2+} 13 mg/l and Fe^{3+} 40 mg/l + Mn^{2+} 20 mg/l, respectively) as a function of the pH value can be seen in Fig. 4. It is remarkable that the relaxation rates of these two mixtures behave quite differently at pH values of 4 – 10. This is probably due to a change in the redox value of the mixture.

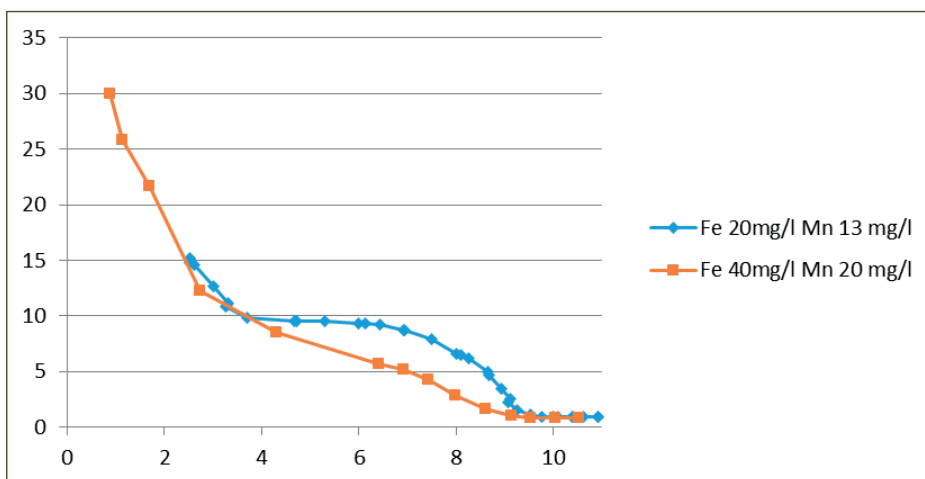


FIGURE 4. Relaxation rates of two different mixtures of Mn^{2+} and Fe^{3+} as a function of pH.

CONCLUSIONS

A real-time measurement system for determining metal concentrations in water-intensive processes was developed in this work. The system includes the measurement device based on NMR technology (magnet, electronics, PC), the additional technology for transferring samples (pumps, valves, hoses etc.) and controlling measurement conditions (temperature control unit), the necessary software technology (incl. the control of measurement device and additional technology, signal processing, remote maintenance), protection housing, and cabling. These parts form the so called intelligent measurement system, which makes it possible to manage water processes and their metal concentrations better. The laboratory, pilot and onsite test periods performed in the project enabled the gathering of excellent information on the measurement of metal concentrations in mining waters, fulfilling the aims of the project. In addition, plenty of experience and knowledge on the operation of the system in real-life measurement conditions were gained.

OSA 5:

KAIVOSREJEKTIE SOVELLUSKOHTEET ENERGIANTUOTANNOSSA

KAIVOSSAKAN PELLETÖINTI JA POLTTOKOKEET

Petri Kuisma

Kaivosteollisuus luo valtavat määrät sivuvirtajätettä, jota on kallis hallita ja jota pidetään usein ympäristölle haitallisena. Kaivosjätteet sisältävät raskasmetalleja ja muita luontoon kuulumattomia kemikaaleja. Kuitenkin kaivosteollisuus on yksi eniten jätteitään kierrättävä teollisuuden ala. Kaivosvesiä voi myös käyttää moneen eri tarkoitukseen. Niillä voidaan sitoa pölyä, sitä voidaan kierrättää uudelleen mineraaliprosesseissa, hyödyntää jäähdytyksessä ja jopa käyttää juomavetenä puhdistamisen jälkeen. Vesien käsittelystä syntyvä lieju, jossa on korkea rautapitoisuus, voidaan myydä pigmenttiteollisuuteen. Yksi suurimmista ympäristöongelmista kaivannaisjätteen käsittelyssä on arseeni, joka on riskitekijä muun muassa kultakaivoksilla. Mikäli arseenia jää isoja määriä rikastushiekkaan se voi saastuttaa pohjavesistöjä. (Fraser Institute 2012).

Osana iFORMINE – innovatiiviset kaivosvesien puhdistusratkaisut ja ekotehokkaat pilotoinnit –hanketta, Lapin ammattikorkeakoulu tutki kaivossakkojen soveltuvuutta energiakäyttöön polttokokeiden avulla. Jotta sakan polttokokeita pystyttiin suorittamaan, sakka piti saada ensin helpommin käsiteltävää muotoon eli pelleteiksi.

KAIVOSSAKAN KOOSTUMUS

Pelletöintiä ja polttokokeita varten Lapin AMK:lle tuotiin Kirttilän kultakaivokselta maanalaisen kaivoksen kuivatusvesien sulfaatinpoistosakkoja. Sakkaeriä oli kuusi kappaletta ja ne oli säilötty kirjattuina erillisiin astioihin. Sakat oli ensin sitoutettu Kuopion GTK:lla kitosaaniin, joka on ravunkuoresta valmistettu biopolymeeri.

Sakat oli analysoitu vuonna 2016 määrittämällä kuiva-aineista alkuainepitoisuuksia. Silloin kuiva-aineessa oli 20000-35000 mg/kg rikkiä, 6000-8000 mg/kg kalsiumia, 200-500 mg/kg rautaa, 70-200 mg/kg fosforia ja 8-30 mg/kg nikkeliä. Sakoissa ei ollut mitattavaa määrää arseenia (määritysraja 1 mg/kg), kadmiumia (raja 0,4 mg/kg), lyijyä (raja 1 mg/kg) eikä antimonina (raja 4 mg/kg). (Kankkunen 2017)



KUVA 1. Testattavia kaivossakkaeriä oli kuusi. Kuvassa 1 on esitetty ensimmäinen testattava kaivosakkasäiliö ja viereisessä on avatun kaivossakkaerän visuaalinen koostumus. (Kuva Petri Kuisma)

KAIVOSSAKAN KUIVAUSPROSESSI

Sakka-astioiden painosta suurin osa sisälsi vettä. Pelletöimisen onnistumisen tärkeimpiä ominaisuuksia on materiaalin vähäinen kosteuspitoisuus. Testattavat sakkaerät oli kuivattava ennen pelletöinnin aloittamista. Sakkojen kuivaus suoritettiin itse tekemällämme lavakuivurilla. Kuvassa 2 on esitetty laboratoriossa rakennettu kuivuri. Kuivurissa laboratorion sisäilmaa ohjattiin keskipakopuhaltimen avulla kuivattavaan kaivossakkaan. Kuivuriin asennettiin kaksi ruostumatonta teräslevyä n. 90 asteen kulmaan. Teräslevyissä oli suuttimia 234 kpl neliömetrille.



KUVA 2. Kuivaukseen rakennettu kuivuri. (Kuva Petri Kuisma)

Rei'itetyn lavan alle puhallettiin lämmitettyä huoneilmaa, joka imettiin sakkapatjan läpi kuvan 3 mukaisesti. Patjaa sekoitettiin tunnin välein kuivaamisen tehostamiseksi ja tasaisen laadun varmistamiseksi.



KUVA 3. Sakkaerä saapumistilassa ja kaadettuna kuivuriin. Taustalla teräksinen suutinlevy, jonka läpi kuivailma siirtyy kuivattavaan kaivossakkaan. (Kuva Petri Kuisma)

Kuivaukseen kului aikaa keskimäärin 12 tuntia erää kohden, jotta tarvittava kosteus pelletöintiä varten saavutettiin (10-20%). Jokaisen erän kosteusprosentit määritettiin näytteen ottoa varten kuivausnäytteen avulla kuivausprosessin päättyessä.



KUVA 4. Sakkaerä tasaisena patjana kuivurin kelkalla ennen ja jälkeen kuivauksen. (Kuva Petri Kuisma)

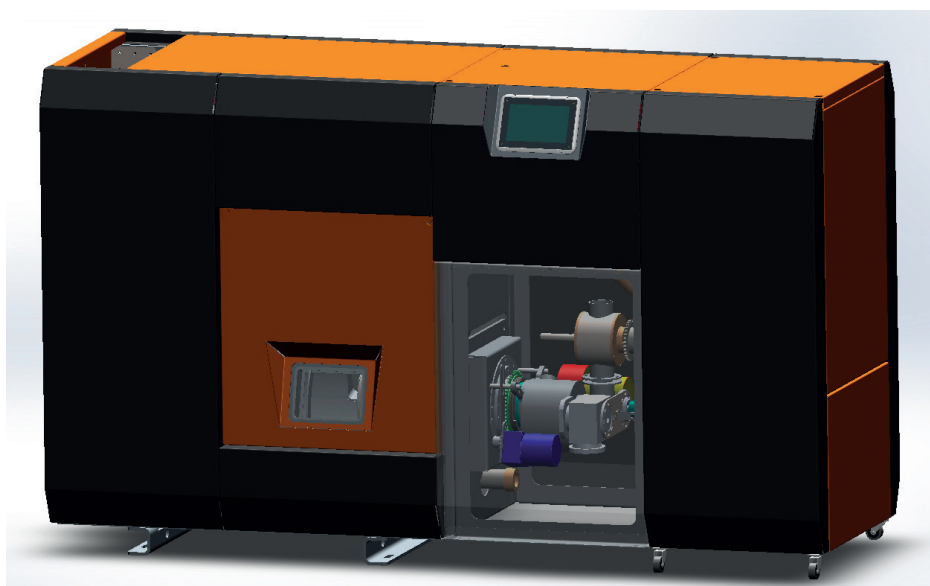
KAIVOSSAKAN PELLETÖINTI JA POLTTOKOKEET

Pelletöintiä varten hankittiin oma pellettipuristin. Pelletöinti suoritettiin Konepaja M. Pappisen suunnittelemaalla Hyllic Press MP60-pellettipuristimella. Puristusvaiheessa sakka saatiin onnistuneesti pelletöitymään, vaikkakin hienoaineksen määrä jäi silti huomattavan suureksi osassa eriä. Pellettien laatu vaihteli suuresti lujuusominaisuuksiltaan. Tämä johtui erien kosteusvaihteluista. 15 %:n kosteudessa ollut erä pelletöityi huomattavasti paremmin kuin 18 %:n kosteudessa ollut erä. Kaikkein kuivimman erän, jonka kosteus oli 3 %, pelleteistä tuli erittäin kovia. Sen tuotantokapasiteetti oli hidas, mutta hienoaineksen määrä oli mitätön muihin eriin verrattuina.



KUVA 5. Pellettipuristin sekä kuivattu sakka ennen ja jälkeen puristamisen. (Kuva Petri Kuisma)

Polttokokeiden suorittamiseen käytettiin Konepaja M. Pappisen suunnittelemaa Hyllic Flame 20 kW pellettipoltinta. Polttimen pääkomponentit eli nostoruuvi, sulku-syötin, palopään pyöritys, paloilmapuhallin ja savukaasupuhallin ovat kaikki taajuusmuuttajasäätöisiä, mikä mahdollistaa tarkan ja portaattoman palamisen hallinnan. Kattilan syöttösiiloa muokattiin liittämällä PVC-putki suoraan nostoruuville. Näin vältettiin puu- ja sakkapellettien jääminen siilon pohjalle ja mahdollistettiin polttoaineiden kontrolloitu syöttö nostoruuville.



KUVA 6. Hylic Flame 20 kW pellettipoltin. (Kuva Petri Kuisma)

LÄHTEET

Fraser Institute 2012. How are waste materials managed at mine sites? Saatavissa: <http://www.miningfacts.org/Environment/How-are-waste-materials-managed-at-mine-sites/> [Vii-tattu 20.7.2018].

Kankkunen, J. GTK 2017. Sähköpostiviesti.

KAIVOSSAKAN POLTTOKOKEIDEN SEURANTA JA PÄÄSTÖT

Petri Kuisma

Lapin ammattikorkeakoulun tehtävänä oli selvittää ratkaisuja mineraalien rikastuksesta ja vedenpuhdistuksesta tulevan sakan hyödyntämiseksi. Sakkaa voitaisiin hyödyntää esimerkiksi jätealueiden maisemoinnissa ja paikallisessa energiantuotannossa. Lisäksi tehtävänä oli selvittää mm:

- erilaisten puhdistamo- ja rikastamolietteiden energian käyttöpotentiaali
- pientulisijakattilan mittausjärjestelmän kehittäminen
- savukaasujen analysointilaitteiden rakentaminen
- analyysit ja laskelmat energiakäyttöön soveltuvan kaivosjätteen soveltamismahdollisuuksien selvittämiseksi
- kaivoksissa syntyvien sakkojen polttaminen ja pientulisijakattilan modifiointi eri polttoaineille
- kehittää ja selvittää ratkaisuja rikastuksesta ja vedenpuhdistuksesta tulevien sakkojen hyödyntämiseen mm. paikallisessa energian tuotannossa
- uusiutuvan energian käytön lisääminen ja polttoprosessien kehittäminen sekä energiatehokkuuden parantaminen.

POLTTOKOKEET

Polttokokeiden suorittamiseen käytettiin Konepaja M. Pappisen suunnittelemaa Hylis Flame 20 kW pellettipoltinta. Polttimen pääkomponentit (nostoruuvi, sulku-syötin, palopään pyöritys, paloilmapuhallin ja savukaasupuhallin) ovat kaikki taajuusmuuttajasäätöisiä, joka mahdollistaa tarkan ja portaattoman palamisen hallinnan. Kattilan syöttösiiloa muokattiin liittämällä PVC-putki suoraan nostoruuville. Näin vältettiin puu- ja sakkapellettien jääminen siilon pohjalle ja mahdollistettiin polttoaineiden kontrolloitu syöttö nostoruuville.



KUVA 1. PVC-putki ”syöttösuppilona” sekä polttoaineen syöttö siilon pohjalla sijaitsevan nostoruuvien päälle. (Kuva Petri Kuisma)

Kattilan esilämmitys toiminta-arvoihin suoritettiin normaalilla puupelletillä jokaisessa polttokokeessa. Tämä oli perusteltua, koska osissa sakkaeriä sakan määrä ei olisi riittänyt siihen. Toinen huomioitava asia oli se, että kattilan sytytys tapahtuu kuumailmapuhaltimella ja testeissä havaittiin, ettei sakasta tehty pelletti syty yhtä jouhevasti kuin tavallinen puupelletti. Mikäli kattilaa olisi yritetty sytyttää sakasta valmistetuilla pelleiteillä, olisi seurauksena voinut ollut toimintahäiriö, joka olisi johtanut hävikin lisääntymiseen.

Jokainen polttokoe suoritettiin samoilla kattilan säädöillä. Kattilan teho oli säädetty niin, että puupellettiä poltettaessa se tuottaisi 10 kW:n tehon ja puhtaan palamisen. Mikäli poltettavaa materiaalia olisi ollut enemmän, olisi arvoja voitu säätää kokeiden yhteydessä puhtaamman palamisen saavuttamiseksi.

Polttokokeissa savukaasupäästöjä mitattiin MRU VARIOplus savukaasuanalysaattorilla. Analysaattori mittaa ja laskee lukuisia eri suureita, joista päädyimme valitsemaan seuraavat; savukaasun häkä, typen oksidit, hiilidioksidi, rikkidioksidi ja savukaasun lämpötila. Kattilan antama teho mitattiin meno- ja paluuveden ja virtausmittarin avulla. Tehonmittausta ei voi pitää kovin luotettavana, koska lämpötilojen trendi oli aina polttokokeen aikana jyrkästi nouseva ja aikajakso verrattain lyhyt. Palopään lämpötilaa mittasi palopään sisälle sijoitettu k-tyypin termopari.



KUVA 2. Savukaasuanalysaattori kytkettynä savukanavaan savukaasupuhaltimen jälkeen. (Kuva Petri Kuisma)

Tuloksia tarkastellessa on hankala sanoa missä kohtaa tarkalleen polttoaine on täysin vaihtunut puupelletistä sakkapellettiin. Tämä johtuu siitä, että polttoaineen täydellisessä vaihtumisessa menee useita minuutteja, koska nosto- ja stokeriruuviissa polttoaineet sekoittuvat väkisin hieman keskenään. Muutos on kuitenkin selvästi huomattavissa rikkipitoisuuden noustessa savukaasuissa. Jokaisen polttokokeen välissä kattila nuohottiin ja poltetun erän tuhkat kerättiin talteen.

MITTAUSJÄRJESTELMÄ

Hankkeen tavoitteena on kehittää uusia ratkaisuja kaivosten vesien hallintaan ja ekotehokkuuden lisäämiseen yhteistyössä Arctic Power laboratorion ja tieto- ja viestintätekniikan laboratorion (pLab) henkilökunnan kanssa. Lapin AMK on kehittänyt hankkeessa pientulisijakattilan mittausjärjestelmän savukaasujen analysointiin ja energiankulutuksen seurantaan, sekä kehittänyt kuivausprosessin kaivossakan kuivaamiseksi, onnistunut pellettöimään kuivattua kaivossakkaa ja polttamaan 20 kW:n pellettikattilassa pellettöityä kaivossakkaa.

Hankkeen tuloksena kehitettyyn mittausjärjestelmään voi tutustua seuraavista linkeistä:

- <http://dash.arcticpower.fi/#/4> tai
- <https://databrowser.arcticpower.fi/Cloudant/boilerroom/week>

Linkeistä voi seurata reaaliajassa kattilassa suoritettavia polttokokeita. Kaivossakkojen koostumukset ovat erilaisia, koska halutaan analysoida eri orgaanisten aineiden vaikutusta kaivossakkojen hyödyntämiseen energiatuotannossa. Mittausjärjestelmä koostuu useista pellettikattilaan kytketyistä mittaus- ja tiedonkeruulaitteista. Kamstup Multical 602 laitteella mitattiin polttoprosessista mm. teho, lämpötilat, energiantuotto ja virtausmäärät. Poltto-prosessin erillislaitteella nimeltä MRU VarioPlus mitattiin päästöistä mm. CO, CO₂, SO₂, NO_x ja O₂ sekä savukaasun lämpötilat. Pellettikattilan energiankulutus mitattiin ABB:n sähkömittarilla. Kaikki mittalaitteet liitettiin RS485-väylään (Modbus). Mittalaitteiden data kerättiin väylästä keskitetysti LabVIEW-pohjaisella sovelluksella. Sovellus lähettää mittausdatan reaaliaikaisesti IBM Watson IoT -pilvipalveluun, josta data välitetään edelleen IBM Bluemix -pilvipalveluympäristössä toimivaan tietokantaan arkistoitavaksi. Pilvestä data tuodaan käyttäjälle web-selaimella tarkasteltavaksi ja lisäksi mittausdataan voidaan yhdistää muita datalähteitä, kuten erillisen pienhiukkasmittausaseman tuottama mittausdata.

Mittausdatan reaaliaikaiseen seurantaan on tehty web-selaimella toimiva ”dashboard”. Mittauksen seurantasivu löytyy verkko-osoitteesta: <http://dash.arcticpower.fi/#/5>

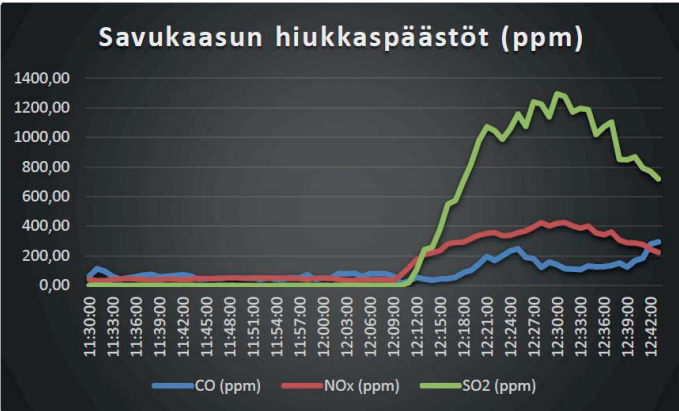
Kuvassa 3 on esitetty kuvakaappauksen seurantasivu.



KUVA 3. Mittausdatan reaaliaikainen näkymä. (Kuva Petri Kuisma)

POLTTOTESTIT

Polttokokeet aloitettiin 20.11.2017 klo 11.30. Erän kosteus oli 18 %. Polttoprosessi aloitettiin tavallisella pelletillä, josta klo 12.10 polttoaine vaihdettiin kyseiseen sakkaan. Polttokoe päättyi klo 12.43. Samalla periaatteella testattiin myös muut viisi kaivossakkaerää. Kuvassa 4 on esitetty ensimmäisen mittauserän mittausdatan graafinen käyrä. Käyrältä käy hyvin esille kaivossakan päästöjen korkeat arvot.

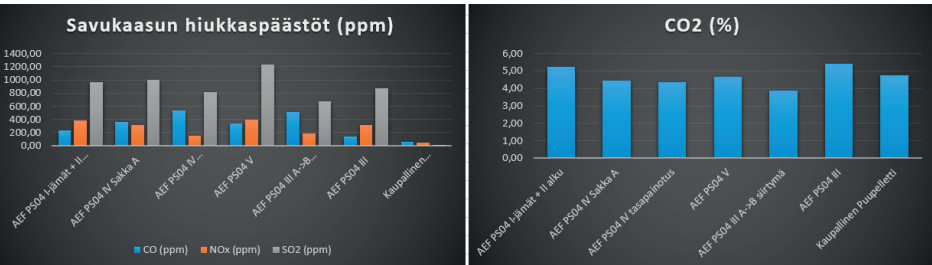


KUVA 4. Sakkaerän AEF PS04 III 120616 hiukaspäästöt. (Kuva Petri Kuisma)

Taulukossa 1 on esitetty kuuden kaivossakkaerän mittaustuloksia. Eri polttokokeiden tuloksia vertailtiin perinteisen puupelletin arvoihin. Puupelletin polttotestin tulokset on esitetty taulukon viimeisellä rivillä. Taulukosta 1 ja kuvasta 5 näkyy selvästi kaivossakka-päästöjen korkeat arvot.

TAULUKKO 1. Polttokokeiden keskiarvotulokset eri sakoilla

Sakkaerät	Kosteus (%)	Keskiarvo tulokset eri sakoille				Savukaasu (°C)	NOx (ppm)	SO2 (ppm)
		Teho (kW)	Palopää (°C)	CO (ppm)	CO2 (%)			
AEF PS04 I-jämat + II alku	15	10,79	708,84	231,06	5,22	97,91	388,32	963,88
AEF PS04 IV Sakka A	10	10,65	720,82	363,44	4,47	91,08	314,36	996,54
AEF PS04 IV tasapainotus	7,7	9,72	660,53	531,47	4,35	80,33	154,40	812,54
AEF PS04 V	3	10,45	696,78	342,24	4,68	89,63	396,25	1234,86
AEF PS04 III A->B siirtymä	8,3	11,12	721,76	510,85	3,90	101,30	183,39	673,91
AEF PS04 III	18	11,01	711,80	137,28	5,42	95,96	319,14	873,41
Kaupallinen Puupelletti	10	9,63	764,24	60,66	4,75	89,69	43,38	0,83



KUVA 5. Polttokokeiden graafiset keskiarvotulokset eri sakoilla. (Kuva Petri Kuisma)

JOHTOPÄÄTÖKSET

Polttokokeiden tulokset olivat mielenkiintoisia. Vastaavia polttoaineita emme olleet koepoltoissamme ennen käyttäneet. Kaikki kuusi sakkaerää saatiin testattua ilman toimintahäiriöitä ja jokainen erä paloi hyvin. Kaivossakan pelletöinti onnistui hyvin hankkeessa rakennetulla kuivurilla ja Konepaja Pappiselta lainatulla pellettipuristimella. Alun perin hankitulla kiinalaisella pellettipuristimella laadukkaan pelletin valmistus ei onnistunut. Lainasimme eri periaatteella toimivan pellettipuristimen Konepaja Pappiselta. Koepoltoissa kaivossakasta valmistetut pelletit paloivat onnistuneesti. Kattilan korkeasta palopään lämpötilasta ja hyvästä palamisesta huolimatta on kuitenkin huomioitava, että jokaisen erän savukaasun CO, NO_x ja SO₂ -pitoisuudet ovat huomattavasti suurempia kuin puupelletillä. Varsinkin rikkidioksidipitoisuudet (SO₂) ovat huomattavan korkeat ja voivat aiheuttaa korroosio-ongelmia savukanavissa ja ovat muutenkin terveydelle haitallisia. Kuitenkin päästöjen pitoisuuksia tarkastellessa huomattiin, että neljässä erässä hiilidioksidipitoisuus on pienempi kuin puupellettiä poltettaessa. Palopään lämpötila on suoraan verrannollinen NO_x-päästöihin ja kääntäen verrannollinen häkäpäästöihin. Vastaava ilmiö todettiin myös puupelletin poltossa. Yleensä NO_x-trendin noustessa CO laskee ja päinvastoin. SO₂-päästöihin palamisen lämpötilalla ei tuntunut olevan vaikutusta.

Sakkojen pienen määrän vuoksi polttokokeet olivat lyhytkestoisia, joten tulokset ovat vain suuntaa antavia. Suuremmilla erillä olisi kattilan asetuksia voitu säätää ja näin ollen päästä puhtaampaan palamiseen. Päästöjen lisäksi myös tuhkan ominaisuuksia tutkittiin. Tuhkan määrä oli puupellettiin verrattuna suuri. Tämä voi johtua myös siitä, että pellettien seassa oli enemmän hienoaainetta kuin kaupallisessa puupelletissä. Hienoaine näytti vain sinkoilevan kipinästä palopäästä pois ilman kunnollista palamista. Tuhka oli suurimassa osassa eriä hienojakoista, tosin poikkeuksena oli erä AEF PS04 IV Tasapainotus 130616, jonka tuhka lasittui ja aiheutti ongelmia palamisessa.

Polttokokeiden korkeiden hiukkaspäästöjen alentaminen onnistuisi todennäköisesti uusilla polttokokeilla. Uusissa polttokokeissa tulisi keskittyä kattilan säätöihin siten, että palopään lämpötila saataisiin yli tuhanteen asteeseen. Todennäköisesti korkeassa lämpötilassa myös hiukkaspäästöt alenisivat. Uusien polttokokeiden suorittaminen edellyttäisi suurempia määriä kaivossakkaa. Esimerkiksi 10-kertainen määrä voisi olla sopiva iFORMINE -hankkeessa saatuihin kaivosakkoihin verrattuna mahdollisissa uusissa polttokokeissa. Lapin ammattikorkeakoulun, Oulun ja Luulajan yliopiston välillä käynnistyi keväällä 2018 Interreg Nord IV -hanke. Hankkeen tarkoituksena on mm. hiukkaspäästöjen alentaminen ja energiatehokkuuden tehostaminen pienen mittakaavan lämpölaitoksissa. Pienissä lämpölaitoksissa on tarkoitus hyödyntää reservilämpö eli ”hukkalämpö” savukaasupesureiden avulla.

PROJEKTISSA SYNTYNEET JULKAISUT

Hiltunen, Y. Kaivosvesien puhdistukseen ratkaisuja metsäteollisuudesta. Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulun READ –verkkolehti, 2/ 2016.

Haatanen, N. Metsäteollisuuden opeista apua kaivosteollisuuden haasteisiin. Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulun READ –verkkolehti 2/2017.

Haatanen, N., Turunen, J., Linnanen, T., Kankkunen, J. Kaivosteollisuuden uudet innovatiiviset puhdistusratkaisut. Metsä, ympäristö ja energia; Soveltavaa tutkimusta ja tuotekehitystä; Vuosijulkaisu 2017. Xamk Kehittää 28.

Haatanen, N., Turunen, J. Flash Mixing for struvite precipitation – laboratory scale case study. 3rd European Sustainable Phosphorus Conference 2018 (ESPC3). Posterisity.

Nikolskaya, E., Liukkonen, M., Hiltunen, Y. 2017. Novel online solution for the measurement of metal ions in water intensive processes. In: Proceedings of the the Finnish Conference for Environmental Sciences (FCES'17), pp. 43-44.

Nikolskaya, E., Liukkonen, M., Kankkunen, J., Hiltunen, Y. 2015. A non-fouling online method for monitoring precipitation of metal ions in mine waters. IFAC Proceedings Volumes (IFAC papers online), Volume 48, Issue 17, pp. 98-101.

Zhao, F., Repo, E., Song, Y., Yin, D., Hammouda S.B., Chen, L., Kalliola, S., Tang, J., Tam, K.C., Sillanpää, M. Polyethylenimine-cross-linked cellulose nanocrystals for highly efficient recovery of rare earth elements from water and a mechanism study. Green Chem., 2017, 19, 4816. DOI: 10.1039/c7gc01770g

Zhao, F., Sillanpää M. Not published yet (writing). MIL-101(Fe)/g-C₃N₄ heterojunctions for enhanced visible light-driven simultaneous photocatalytic reduction of Cr(VI) and oxidation of bisphenol A in aqueous media: Performance and reaction mechanism.

Zhao, F. Polyethylenimine Cross-linked Cellulose Nanocrystal Bioderived Materials as An Efficient Adsorbent for Rare Earth Elements Recovery, the 4th International Symposium on Green Chemistry, La Rochelle, France. Oral presentation in conference.



XAMK
KEHITTÄÄ